Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1874

A. VIALETTE

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

SIEBENTER JAHRGANG

1874

Januar bis Juni

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(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

SIEBENTER JAHRGANG

1874

Januar bis Juni

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1957)

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

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5648

Sitzung vom 12. Januar 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Die Protocolle der letzten Sitzung sowie der General-Versammlung wurden genehmigt.

Der Präsident theilte mit, dass die HH. Brodie, Cannizzaro, Frankland, Fresenius, Schrötter, Stas, Williamson, Wurtz und Zinin die Wahl zu Ehrenmitgliedern dankend angenommen haben.

Von Hrn. Kekulé ist der folgende Brief an den Vorstand eingegangen:

Bonn, 10. Januar 1874.

An
den verehrl. Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft
zu Berlin.

In der am 15. Decbr. 1873 abgehaltenen Generalversammlung hat die Gesellschaft mir die unverdiente Ehre erwiesen, mich zu ihrem Ehrenmitgliede zu ernennen.

So schmeichelhaft diese Ernennung auch sein mag, so bin ich — nachdem ich vor Kurzem den Antrag gestellt habe, man möge in Zukunft deutsche Chemiker nicht mehr zu Ehrenmitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft ernennen, und so lange ich mich der Hoffnung hingeben darf, diesen Antrag bei einer demnächstigen Statutenveränderung zur Geltung zu bringen — sowohl aus Gründen der Consequenz, als der Zweckmässigkeit veranlasst, die mir zugedachte Ehre dankend abzulehnen.

Ich beanspruche nach wie vor das Recht und die Ehre, mich in gewohnter Weise an den Arbeiten der Gesellschaft zu betheiligen.

Mit vorzüglicher Hochachtung
Aug. Kekulé.

Es erfolgte darauf die Wahl
als auswärtiger Mitglieder:
der Herren:
Herbert Mac Leod, Professor der Chemie, Cooper's Hill bei Richmond (Surrey),

Eduard Widmann, Assistent am technologischen Laboratorium des Polytechnicums zu München,
Peter von Mertens, Assistent am Laboratorium des Polytechnicums zu Wien,
K. Etti, } Laboratorium des Polytechnicums zu
Dr. J. Schreder, } Wien,
Alfred Fuchs, Assistent am chem. Laboratorium der Universität Warschau,
J. Stroof, technischer Director der chem. Fabrik Griesheim bei Frankfurt a./M.,
Dr. E. Luck in Höchst a./M.,
Dr. L. Gilmer in Höchst a./M.,
John S. Thomson, Weberstr. 26, Bonn a./Rh.,
Joseph Barnes jun., Poppelsdorfer Allee, Bonn a./Rh.,
Dr. H. Zerner, Regierungsstr. 1, } Magdeburg.
Dr. W. Bartz, Harsdorferstr. 6, }

Hr. Liebermann bat um deutliche Angabe der Adressen bei Vorschlägen zu Mitgliedern der Gesellschaft.

Mittheilungen.

1. Robert Hasenclever: Ueber Deacon's Chlorbereitung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1873.)

Es ist in Journalen und im Geschäftsverkehr vielfach die Rede von dem der Theorie nach seit vielen Jahren bekannten Verfahren, nach welchem aus Kochsalz mit Anwendung von Ammoniak und Kohlensäure Soda dargestellt wird. Die Erfinder, welche neuerdings Apparate für diesen Ammoniaksodaprocess construirten, haben wahrscheinlich in Deutschland keine Patente erhalten, und bleiben daher die Details dieses Verfahrens lange Zeit Geheimniss. Wenn aber auch dadurch die Beurtheilung des Erfolges in der Praxis für den Ammoniak-Sodaprocess noch nicht möglich ist, so ist doch das Factum beachtenswerth, dass an den verschiedensten Punkten Deutschlands Fabriken im Bau begriffen sind, um das genannte Verfahren im grossen Massstabe einzuführen.

Es erscheint daher am Platze, auch die Fortschritte zu betrachten, welche die bisherige Darstellung der Soda und der damit zusammenhängenden Produkte in letzter Zeit erfahren hat.

Es gehören unter Anderem hierhin die Fortschritte in der Concentration der Schwefelsäure namentlich durch Einführung des Glover'schen Thurmes, ferner die verbesserten Constructionen der Schwefelkiesröstöfen, sowie die Benutzung der beim Zinkhüttenprocess aus

Blende entweichenden Röstgase zur Schwefelsäure-Fabrication. — Von allgemeinem Interesse ist die Umwälzung, welche sich in der Darstellung von Chlor theils vollzogen hat und theils noch vollzieht.

Wir kennen seit einigen Jahren zwei neue Verfahren der Chlorbereitung, welche das Gas wesentlich billiger liefern, als es nach der bisher üblichen Weise darzustellen war. Das eine Verfahren ist von Weldon, das andere von Deacon. Bekanntlich regenerirt Weldon aus der bei der gewöhnlichen Chlorbereitung abfliessenden Manganlauge mit Anwendung von Kalk und Luft den Braunstein wieder, während Deacon den Chlorwasserstoff mit Luft in Wasser und Chlor zerlegt. In England sind beide Verfahren vielfach in Anwendung; am meisten scheint sich aber dort der Weldon'sche Process einzubürgern. Es lässt sich das letztere Verfahren ohne besondere Schwierigkeiten und ohne besondere Beaufsichtigung ausführen, was in den in so grossem Massstabe betriebenen englischen Fabriken von hoher Wichtigkeit ist. Deacon's Process dagegen erfordert sehr sorgfältige Montirung, Instandhaltung und Führung der Apparate. Der nach Weldon dargestellte künstliche Braunstein soll so viel Kalk enthalten, dass der Salzsäure-Consum für Chlorkalk ein grösserer ist, als der bisher übliche. Dies ist in England kein grosser Nachtheil. Im Verhältniss zur colossalen Sodaproduction ist der Absatz an Salzsäure dort gering. In die Atmosphäre entweicht nach den Vorschriften des Alkali-Actes nur wenig Chlorwasserstoff, dagegen fliesst an manchen Punkten ein Theil der condensirten Salzsäure dem Meere zu. Es ist also dort ein grösserer Salzsäure-Verbrauch für die Einführung des Weldon'schen Verfahrens der Chlorkalk-Darstellung nicht hinderlich. Die deutschen und französischen Fabriken versorgen meist ein bestimmtes abgerundetes Terrain mit chemischen Produkten, die Lage ist für den Import von Materialien und den Export von fertigen Waaren nicht günstig, und ist durch die beschränkte Ausdehnung der Etablissements die Produktion von Salzsäure nicht zu gross. Jede Fabrik bringt Säure als solche in den Handel, jede hat durch mancherlei Fabrikationen Verwendung für die Salzsäure und würde also einen Mehrverbrauch beim Chlorkalk schwer zulassen können. Die Lage der continentalen chemischen Fabriken ist eben eine wesentlich andere, als die der englischen, und kann nicht jede Einrichtung und jede Methode, die dort üblich, hier nachgeahmt werden. Es haben sich vielleicht auch manche englische Fabrikanten zur Anlage von Weldon's Apparaten entschlossen, weil vor einigen Jahren Deacon's Verfahren weniger vollkommen war, als es jetzt ist. Der Chlorkalk war anfangs nicht stark genug und der Kohlenverbrauch hoch. Diese Uebelstände sollen sich inzwischen wesentlich geändert haben. Nach englischen Berichten hat der Chlorkalk 35 pCt. Chlor und der Brennmaterial-Consum beträgt pro 100 Chlorkalk 50 Steinkohlen.

Wie aus den Beschreibungen von Deacon's Verfahren hervorgeht, wird das Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft, welches bei der Zersetzung von Kochsalz und Schwefelsäure aus den Sulfatöfen entweicht, in eisernen Röhren erhitzt und in einen eisernen Zersetzungsapparat geleitet. Dieser letztere ist mit Thonkugeln gefüllt, welche mit Kupfervitriol getränkt wurden. Bei Gegenwart von Kupfervitriol und einer Temperatur von 4—500° C. geht nun die Zersetzung des Chlorwasserstoffs vor sich. Eine vollständige Spaltung in Wasser und Chlor wird nicht erreicht es tritt vielmehr aus dem Decompositions-Apparat ein Gemenge aus von Chlorwasserstoff, Wasser und Chlor (mit Luft und Stickstoff). Aus diesem Gemenge wird zuerst der Chlorwasserstoff in einer gewöhnlichen Anlage für Salzsäure-Condensation entfernt, dann das Gas in einem mit Coaks gefüllten Thurm, in welchem Schwefelsäure aufgegeben wird, getrocknet und endlich das Chlor in der gewöhnlichen Weise über Kalk geleitet.

Die detaillirten Studien und Untersuchungen, welche Deacon mit Dr. Hurter angestellt hat, sind in einer englischen Abhandlung *(On Deacon's Method of obtaining Chlorine, a lecture delivered to the fellows of the chemical society by Henry Deacon)* genau beschrieben und die Resultate für die Leitung des Betriebes sehr beachtenswerth. Ich gebe hier einige Mittheilungen aus der genannten Broschüre wieder, bei welcher ich die englischen Angaben der Temperatur nach Fahrenheit in Celsius übersetzte, das Verhältniss O zu HCl im Gasgemenge in Volumprocente HCl und *fluid grains per minute* in Metergeschwindigkeit der Gase per Secunde auf eine Temperatur von 0° reducirte. Besonders interessant sind die Resultate der Laboratoriumsversuche über den Einfluss, den die Temperatur, die Zusammensetzung der Gase und die Geschwindigkeit auf die Zersetzung von Chlorwasserstoff und Luft haben.

Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, hielt man bei verschiedenen Untersuchungen die Geschwindigkeit der Gase und den Gehalt an Chlorwasserstoff möglichst constant und gelangte zu den sub No. 73—77 (der englischen Broschüre) angeführten Resultaten:

No.	pCt. HCl im Gasgemisch	Geschwindigkeit in Metern per Secunde	Temperatur in °C.	pCt. zersetzter HCl.
72	35 7	0 0087	378	1.5
73	32 5	0 009	378	3.6
74	35 4	0 0104	457	28.1
75	36 9	0 0087	498	66.2
76	38 6	0 0095	511	66.1
77	40 6	0 0098	553	61.2

Liess man Geschwindigkeit und Temperatur constant und bestimmte die zersetzte Menge Chlorwasserstoff bei verschiedeneren Ge

halten der eintretenden Gase an HCl, so erhielt man die unter Nr. 119 mitgetheilten Zahlen:

No.	pCt. HCl.	Geschwindigkeit in Metern per Secunde	Temperatur in °C.	pCt. HCl.
119	41.9	0.0067	438	26.2
	30.0	0.0068	438	40.3
	22.0	0.0061	438	60.5
	21.5	0.006	438	62 0
	18.9	0.0065	438	69.1
	15.7	0.0062	438	83.8

Beobachtete man die Zersetzung von Chlorwasserstoff bei verschiedener Geschwindigkeit, möglichst constanter Temperatur und gleichmässiger Zusammensetzung der Gase, so ergeben sich die im Versuche No. 117 gefundenen Zahlen:

No. 117	pCt. HCl.	Geschwindigkeit in Metern pr. Secunde	Geschwindigkeit Verhältniss direct	Temperatur in °C.	pCt. HCl zersetzt
1	37.2	0.00073	1	438	42.9
2	36.0	0.00127	1.74	440.5	43.4
3	38.8	0.00265	3.63	406.6	28.4
4	40.4	0.0061	8.38	432	15.2
5	39.0	0.0093	13.2	438	16.0
6	40.2	0.038	52.4	438	7.2

Es stellte sich ferner durch Vergleiche heraus, dass schwefelsaures Kupferoxyd in Stücken und Thonkugeln, welche in Kupfervitriol getränkt waren, die gleichen Resultate geben. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs beruht also auf einer Oberflächenwirkung, und erzielt Deacon diese grosse Oberfläche durch Einfüllen von kleinen Thonkugeln (½ Zoll englisch) in den Decompositions-Apparat. Es erscheinen diese Kugeln für die Praxis als ein geeignetes Füllmaterial, wenn die gewählte Form auch theoretisch für diesen Zweck den Fehler hat, von allen Körpern beim grössten Inhalte die kleinste Oberfläche zu besitzen. Hohle Cylinder und andere Formen wären daher theoretisch empfehlenswerthere Körper, jedoch bietet die Anfertigung des Füllmaterials und die gleichmässige Lagerung so viele Schwierigkeiten, dass man einstweilen nur Thonkugeln in der Praxis verwendet hat. Die Oberfläche kann auch durch Kugeln von kleinem Durchmesser schon recht gross werden, ohne die Passage der Gase zu hemmen, da ja beim Anfüllen eines Raumes der freibleibende Querschnitt derselbe ist, gleichgültig ob Kugeln vom grössten oder kleinsten Durchmesser als Füllmaterial benutzt wurden, nur müssen die Kugeln unter sich denselben Durchmesser haben.

Das nach Deacon erhaltene Chlor ist so verdünnt durch Stickstoff und Luft, dass zur vollständigen Absorption die mit Kalk bedeckten Flächenräume circa sechs Mal so gross genommen werden müssen, als bei der gewöhnlichen Chlorkalk-Fabrikation. Die Anlage des Deacon'schen Apparates ist hauptsächlich durch diese ausgedehnten Kammern kostspielig, dagegen ist der Arbeitslohn nicht erheblich, der Kohlenverbrauch mässig und der Verbrauch von Braunstein ganz beseitigt. Wie hoch die Anlagekosten sind, und welche Betriebsresultate in der Praxis erzielt werden, darüber kann ich erst später berichten. Der chemischen Fabrik „Rhenania" scheint Deacon's Verfahren so vortheilhaft zu sein, dass in Stolberg die Apparate in der Anlage begriffen sind und in einigen Monaten in Betrieb kommen werden.

Inzwischen werden auch wohl über Weldon's Chlorkalkdarstellung Betriebs-Resultate publicirt werden und einen Vergleich der beiden Methoden ermöglichen.

Von ganz besonderem Vortheil für die Praxis ist der Umstand, dass bei Deacon's Verfahren ein Ventilator hinter den Kammern angebracht ist, welcher die Gase vom Sulfat-Ofen aus durch alle Apparate hindurch aspirirt. Aus keiner undichten Stelle strömt Chlorwasserstoff aus, überall zieht Luft ein, und gelangen also keine sauren Dämpfe in die Atmosphäre, keine schädlichen Lösungen in die Flüsse. Würde Salzsäure schlecht condensirt, so wäre die Folge, dass der Chlorkalk in den Kammern zersetzt und der eiserne Ventilator angegriffen würde. Der Fabrikant hat also das grösste Interesse, für eine gute Condensation zu sorgen, und mehr wie irgend welche gesetzliche Normativbestimmung ist Deacon's Chlorprocess geeignet, die schädlichen Einflüsse der Salzsäure vollständig zu beseitigen.

---

2. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.
(Dritte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 22. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

Das Anilin der Phosphorreihe.

Nach der Darstellung des Phosphenylchlorids war es zunächst von Interesse, die Reduction desselben vorzunehmen, um so zu dem Phenylphosphin, dem Anilin der Phosphorreihe zu gelangen. Diese Reduction war schwieriger, als vorauszusehen war. Zunächst versuchte ich dieselbe durch nascirenden Wasserstoff auszuführen. Lässt man in ein stark Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinkstaub und Salzsäure so Phosphenylchlorid eintropfen, dass dieses unterhalb

der Flüssigkeit direct auf das Zink fliesst, so verbreitet sich sofort der intensive Geruch einer Phosphorbase. Destillirt man dann das Reactionsprodukt nach dem Uebersättigen mit Natron, so geht eine milchige Flüssigkeit über, auf welcher ein fester, flockiger Körper herumschwimmt. Letzterer trat aber stets in so geringer Menge auf, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Derselbe verlor überdiess bald seinen Geruch, sodass es nicht wohl wahrscheinlich erschien, dass er das Phenylphosphin sein könne. Aus dem wässrigen Destillat liess sich auch sonst Nichts abscheiden. Der grösste Theil des Phosphenylchlorids war eben auf diese Weise in phenylphosphorige Säure $C_6H_5P(OH)_2$ übergegangen, welche an Natron gebunden im Destillationsgefäss blieb. Dieser Säure aber durch fortgesetzte Einwirkung von nascirendem Wasserstoff Sauerstoff entziehen zu können, erschien bei der grossen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Phosphor als äusserst unwahrscheinlich. Ich versuchte nun Phosphenylchlorid mit einer nicht darauf wirkenden (vor Allem nicht wasserhaltenden) Säure zu mischen, um dann aus dieser und einem Metall Wasserstoff zu entwickeln. Als eine solche stellte sich Eisessig heraus; wenigstens mischte sich Phosphenylchlorid mit letzterem ohne alle Erwärmung. Allein beim Zusammenbringen dieses Gemisches mit Eisenfeile oder Zinkstaub trat eben auch nur wieder der intensive Geruch auf; den diesen hervorbringenden Körper zu isoliren, war aber auch hier nicht möglich. Ebensowenig führte Einwirkung von Natriumamalgam auf das durch Eis gekühlte Gemisch von Phosphenylchlorid und Eisessig, Uebersättigen der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether zum Ziele. Beim Verdunsten hinterliess Letzterer nur wenig eines dicken Syrups, aus welchem beim Hinzubringen von Wasser ein indifferenter, geruchloser Körper abgeschieden wurde.

Bei allen diesen Versuchen war (wie der Geruch zeigte) wohl etwas Phenylphosphin, aber eben nur spurenweise entstanden.

Ich studirte nun die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid und gelangte durch diese zum Ziel. Trockne Jodwasserstoffsäure zu Phosphenylchlorid geleitet, bewirkt sofort eine starke Entwicklung von Salzsäure. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, fängt an, einen krystallinischen Körper auszuscheiden und sich dunkler zu färben. Diese Färbung nimmt immer mehr zu, die Flüssigkeit beginnt durch die Salzsäuregasentwicklung heftig aufzuschäumen und nimmt schliesslich eine dunkle Jodfarbe an. Allmählig nimmt die Gasentwicklung ab, die Flüssigkeit wird immer consistenter und erstarrt endlich vollständig zu einer trocknen dunkelfarbigen Masse, welche noch eine Zeitlang begierig Jodwasserstoff absorbirt. Es wurde so lange mit dem Einleiten dieses Gases fortgefahren, bis die Masse sich nicht mehr erwärmte und auch nach öfterem Durchstechen der-

selben reichlich Jodwasserstoff entwich. In der entstandenen festen Verbindung war nun kein Chlor mehr enthalten; bei der Bildung derselben war eine solche Gewichtsvermehrung eingetreten, wie einem Ueberführen des Phosphenylchlorids in jodwasserstoffsaures Phosphenyljodid $PJ_2 C_6 H_5 . JH$ entspricht:

$$PCl_2 C_6 H_5 + 3HJ = PJ_2 C_6 H_5 . JH + 2HCl.$$

Diese Verbindung destillirt unter reichlicher Entwicklung von Jodwasserstoff oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Aus derselben lässt sich nun auf dieselbe Weise, wie aus Jodphosphor Jodphosphonium entsteht, Phenylphosphin erhalten.

Nach einigen vorläufigen Versuchen stellte es sich heraus, dass sich hierzu besser absoluter Alkohol, als Wasser eignete. Der Alkohol wurde allmählig aus einem Scheidetrichter zu dem mit Wasser gekühlten jodwasserstoffsauren Phosphenyljodid hinzufliessen gelassen, bis die dunkle Farbe der entstandenen Lösung in eine schwach gelbe übergegangen war. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun im Wasserstoffstrome fractionirt. Zuerst ging Jodäthyl und Alkohol über, dann stieg das Thermometer rasch, und es begann nun eine milchige Flüssigkeit überzugehen, während der Rückstand in der Retorte in eine dicke, zähe Flüssigkeit überging, welche beim stärkeren Erhitzen verkohlte. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die eine leichtere den Siedepunkt und die Eigenschaften des Benzols besass, während die untere eine furchtbar durchdringend riechende Flüssigkeit bildete. Dieselbe wurde nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom in beinahe reinem Zustande erhalten. Eine Verbrennung und alle Eigenschaften zeigten, dass die Verbindung das gesuchte Phenylphosphin war:

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 65.4	65.1
H	= 6.2	6.3
P	= 28.4	—
	100.0	

Das Phenylphosphin oder, wie man es auch nennen kann, Phosphanilin siedet im Wasserstrom bei 160°, also niedriger, als das gewöhnliche Anilin. Es besitzt einen höchst durchdringenden, widerwärtigen Geruch, welcher so intensiv ist, dass man nur das dasselbe enthaltende Fläschchen einmal zu öffnen braucht, damit ein ziemlich grosser Raum in allen seinen Theilen davon erfüllt wird. Längeres Arbeiten mit demselben bewirkt Kopfweh und Nasenbluten. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell unter Bildung von schön krystallinischem Phenylphosphinoxyd. Jede Spur des Phosphins, welche z. B. bei der Destillation im Kühler hängen geblieben, verwandelt sich in

einigen Minuten in eine feste weisse Masse von Oxyd. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesst aber nicht an der Luft.

Das Phenylphosphin ist schwerer, wie Wasser und in Säuren, auch in concentrirten, nicht löslich. Dagegen bildet es mit trockner Jodwasserstoffsäure leicht Phenylphosphoniumjodid $C_6 H_5 PH_3 J$, eine weisse, krystallinische Masse, welche sich im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt sublimiren lässt. Beim Uebergiessen mit Wasser wird diese unter Abscheidung von Phenylphosphin zersetzt. Das Verhalten von HCl und HBr zu Phenylphosphin ist noch nicht untersucht. Mit unterchlorigsauren Salzen entsteht keine Färbung.

Was die Bildung des Phenylphosphins aus jodwasserstoffsaurem Phosphenyljodid betrifft, so habe ich den dabei stattfindenden Process, resp. die Zusammensetzung der Nebenprodukte, noch nicht völlig aufgeklärt, mir jedoch eine Ansicht darüber gebildet, welche mit den Thatsachen gut in Uebereinstimmung steht. Ich will zunächst bemerken, dass, wenn man die Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung des Phosphenyljodids erhält, nur so weit abdestillirt, dass alles Phenylphosphin und nur wenig Benzol, welches sich erst nachher bildet, übergegangen ist, der dicke, syrupartige, völlig farblose Rückstand beim Erkalten zu einer glasigen festen Masse erstarrt. Diese löst sich in Wasser völlig klar auf, und es krystallisirt nun beim Erkalten eine grosse Menge einer weissen, krystallinischen Verbindung, welche wahrscheinlich (dieselbe ist noch nicht analysirt) der saure Aether der Phosphenylsäure ist. Dieser kann nun nach folgender Gleichung zerfallen:

$$C_6 H_5 PO \quad OC_2 H_5 \quad OH = C_6 H_6 + PO_2 \quad OC_2 H_5,$$

d. h. er kann beim Erhitzen in Benzol und den Aether der Metaphosphorsäure übergehen. Die Bildung des Phenylphosphins würde dann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$3 PJ_2 C_6 H_5 . HJ + 11 C_2 H_5 . OH = PH_2 . C_6 H_5$$
$$+ 2 C_6 H_5 PO . OC_2 H_5 . OH + 5 H_2 O + 9 C_2 H_5 J.$$

Wie schon aus dieser Gleichung zu ersehen, ist selbst die theoretische Ausbeute nur sehr klein, und in Wirklichkeit erhält man immer noch etwas weniger. Ich bin in Besitz von etwa 5 Gr. des Phenylphosphins. Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff oder von Jodphosphonium auf Phosphenylchlorid hoffe ich jedoch bald grössere Mengen desselben zu erhalten.

In Bezug auf die fernere Untersuchung der Derivate des Phosphenylchlorids bemerke ich noch, dass ich nach weiterer Klarstellung der Bildung und des Verhaltens des Phenylphosphins zunächst die dem Nitrobenzol entsprechende Verbindung $PO_2 . C_6 H_5$ darzustellen suchen werde, um dann sogleich zur Untersuchung der höheren Homologen des Phosphenylchlorids zu schreiten. Die eingehende Untersuchung aller Derivate werde ich später, in Gemeinschaft mit Schülern

des hiesigen Laboratoriums, so weit geeignete Kräfte vorhanden sind, ausführen. Augenblicklich ist Hr. C. Mathias damit beschäftigt, die Phosphenylsäure und deren Derivate zu studiren.

Karlsruhe, den 20. December 1873.

---

3. W. Weith: Ueber Carbodiphenylimid.

(Eingegangen am 26. December.)

Vergleicht man das Verhalten der einfach und zweifach substituirten Schwefelharnstoffe zu Metalloxyden, so zeigt sich eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während die Entschwefelung der ersteren auf der Abspaltung von Schwefelwasserstoff und dem Uebergang in substituirte Cyanamide beruht [1]), findet bei der Einwirkung der Metalloxyde auf die disubstituirten Sulfoharnstoffe Ersetzung von Schwefel durch Sauerstoff und Bildung von Harnstoffen statt. So liefert der Diphenylsulfoharnstoff beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Kaliumhydrat oder Quecksilberoxyd Diphenylharnstoff (Carbanilid) [2]). Ich vermuthete, dass die Reaction in beiden Fällen zunächst in gleichem Sinne verlaufe, stets in erster Linie ein substituirtes Cyanamid entstehe und dieses dann unter Wasseraufnahme in den zugehörigen Harnstoff übergehe. War diese Annahme richtig, so war zu erwarten, dass bei Anwendung eines wasserfreien Lösungsmittels, das auch für Wasser nur geringes Lösungsvermögen besitzt, ein disubstituirter Sulfoharnstoff durch Entschwefeln mit Metalloxyd sich in ein substituirtes Cyanamid verwandelt. Der Versuch brachte die Bestätigung. In eine heisse Benzollösung von Sulfocarbanilid wurde allmählig überschüssiges Quecksilberoxyd eingetragen. Es fand sofort eine energische Reaction statt, die sich durch lebhaftes Aufsieden und Schwärzung des Oxyds zu erkennen gab. Nachdem eine filtrirte Probe beim Erhitzen Quecksilberoxyd nicht mehr schwärzte, wurde vom Schwefelquecksilber getrennt. Beim Erkalten schieden sich in spärlicher Menge (kaum ein per Mille) feine farblose Nadeln aus, die sich nach Schmelzpunkt und Reactionen als Carbanilid erwiesen. Das Benzol enthielt einen äusserst leicht löslichen Körper [3]), der beim vollständigen Verdunsten als farbloser oder schwach gelblicher Syrup zurückblieb und allmählig zunächst glasig erstarrte; er wurde durch Destillation gereinigt. Die Analyse, die wegen der schweren Verbrennlichkeit der Substanz anfangs keine brauchbaren

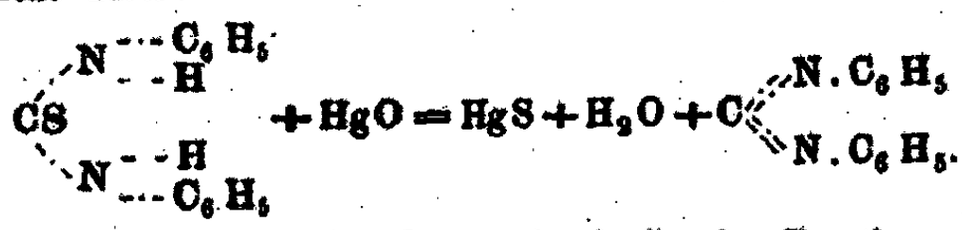
---

[1]) Hofmann, diese Ber. III, S. 264.
[2]) Hofmann, Jahresber. f. 1849, S. 357.
[3]) Diphenylharnstoff ist in Benzol nur sehr wenig löslich.

Resultate lieferte, führte zur Formel eines Diphenylcyanamids $C_{13}H_{10}N_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	80.10	80.41
Wasserstoff	5.22	5.15.

Es hatte sich somit aus einem Molekül Sulfocarbanilid einfach ein Molekül Schwefelwasserstoff abgespalten. Die Reaction wird ausgedrückt durch:



Seiner Bildung, sowie den zu beschreibenden Reactionen nach, erscheint der neue Körper isomer mit dem eigentlichen Diphenylcyanamid $CN\cdot N\cdots C_6H_5 \cdot N\cdots C_6H_5$; er muss vielmehr als diphenylirtes Carbodiimid betrachtet werden und dürfte zweckmässig als Carbordiphenylimid oder Diphenylcarbimid zu bezeichnen sein. Das Carbodiphenylimid verwandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure, wahrscheinlich durch Polymerisirung, nach und nach in eine zunächst porzellanartige, später krystallinische Masse, die sich nur noch sehr wenig in Benzol löst, überhaupt von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt der wiederholt mit Benzol ausgekochten Krystallmasse lag bei 168—170°. Beim Erhitzen verbreitet das Carbodiphenylimid einen stechenden, zu Thränen reizendon Geruch; mit viel Luft verdünnt erinnert der Geruch des Dampfes an Zimmt. Genau dasselbe beobachtet man bei der Destillation des α-Triphenylguanidins[1]).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Carbodiphenylimids entsteht sofort unter Erwärmung ein reichlicher, blendend weisser, krystallinischer Niederschlag, der mit Benzol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2 . HCl$ besass.

	Gefunden.	Berechnet.
Chlor	15.25 pCt.	15.40 pCt.

Es verhält sich also das Carbodiphenylimid den substituirten Cyanamiden der Fettreihe analog, die ebenfalls ein Molekül Chlor-

[1]) Wahrscheinlich zerfällt das α-Triphenylguanidin beim Erhitzen in Carbodiphenylimid und Anilin, welche sich beim Erkalten wieder zu Guanidin vereinigen (siehe unten). Es würde sich dasselbe dann u. A. den Schwefelharnstoffen analog verhalten, die sich bei der Destillation unter Bildung von Senfölen und Basen dissociiren und dabei den charakteristischen Senfölgeruch entwickeln.

wasserstoff zu binden vermögen. Die Zusammensetzung der salzsauren Verbindung constatirt die Molekulargrösse des Entschweflungsproduktes des Sulfocarbanilids; sie beweist, dass nicht etwa das Derivat eines Dicyandiamids vorliegt.

Zur Sicherstellung der Constitution der neuen Verbindung wurde die Einwirkung des Wassers, des Anilins und des Schwefelwasserstoffs auf dieselbe studirt; die Umsetzungsverhältnisse standen in vollständigem Einklang mit der oben gegebenen Structurformel.

Einwirkung des Wassers auf Carbodiphenylimid.

Die Verbindung nimmt mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Wasser auf, um in Diphenylharnstoff überzugehen. Als Chlorwasserstoff-Carbodiphenylimid mit Alkohol übergossen wurde, nahm die Flüssigkeit stark saure Reaction an; beim Eindampfen entwichen Ströme von Salzsäure [1]) und schieden sich lange weisse Nadeln aus. Der Verdampfungsrückstand war nun nur noch wenig in Benzol löslich, durch Chlorwasserstoff wurde die Benzollösung nicht mehr getrübt; die Umwandlung war somit eine vollständige. Die nadeligen Krystalle hatten nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Diphenylharnstoffs (Carbanilids).

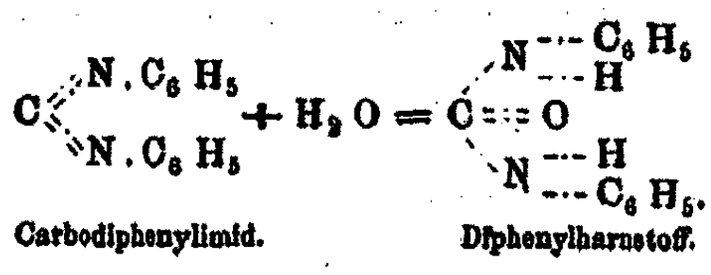
	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	73.30	73.59 pCt.
Wasserstoff	5.81	5.66

Mit Phosphorsäureanhydrid lieferten die Krystalle das durch seinen Geruch und sonstige Eigenschaften so leicht zu erkennende Phenylcyanat. Mit Anilin und Phosphortrichlorür entstand α-Triphenylguanidin. Der Schmelzpunkt wurde zu 235° gefunden. Genau bei derselben Temperatur schmolz ein nach der Methode von Baeyer aus Harnstoff und Anilin dargestelltes Präparat. Auch H. L. Buff giebt den Schmelzpunkt des Carbanilids zu 235° an.

Die Anwesenheit von Säuren ist übrigens zum Uebergange des Carbodiphenylimids in Carbanilid nicht nothwendig. Durch Uebergiessen des Chlorhydrates mit kalter verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Weingeist, ebenso durch anhaltendes Kochen des reinen Carbodiphenylimids mit wässrigem Weingeist wurde Diphenylharnstoff mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Schmelzpunkt 235°. Die Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

---

[1]) Diphenylharnstoff ist nicht im Stande, sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden; wenigstens bleibt eine mit Salzsäuregas gesättigte Benzollösung desselben auch nach monatelangem Stehen völlig klar.



Einwirkung des Anilins auf Carbodiphenylimid.

Die beiden Körper vereinigen sich direct zu *α*-Triphenylguanidin. Wird frisch destillirtes Carbodiphenylimid in der Kälte mit Anilin übergossen, so erfolgt Auflösung unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in Wasser gegossen, das überschüssige Anilin weggekocht und mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Es fand fast vollständige Auflösung statt. Die geringe Menge, die ungelöst blieb, war unverändertes öliges Imid, das nach und nach durch Uebergang in Carbanilid fest wurde. Die farblose salzsaure Lösung schied nach dem Eindampfen und dem Zusatz von überschüssiger Salzsäure keilförmige, ziemlich grosse, farblose Krystalle ab, welche reines Chlorhydrat des *α*-Triphenylguanidins darstellten. Die Zusammensetzung entsprach genau der Formel $C_{19} H_{17} N_3 . HCl + H_2 O$.

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	5.29	5.27 pCt.
Chlorwasserstoff im entwäss. Salze	11.18	11.28 "

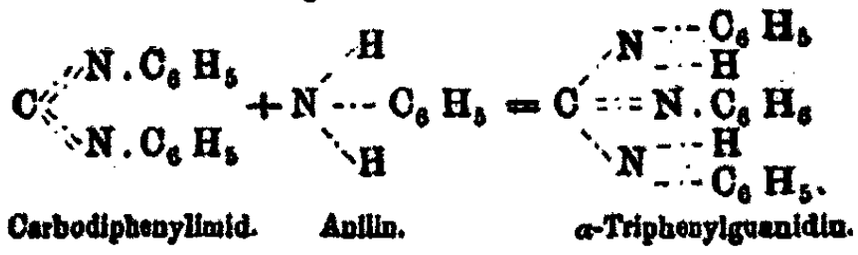
Das Salz besass dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dieselben Reactionen, die Merz und ich für das *α*-Triphenylguanidinchlorhydrat angegeben haben. Mit wenig Kaliumchlorat lieferte seine Lösung violette, in Alkohol violett lösliche Flocken, mit viel Chlorat entstand der ziegelrothe Niederschlag. Chlorwasser bewirkte eine zunächst milchige, später fleischrothe Fällung u. s. w. Die aus dem Salze durch Ammoniak abgeschiedene Base krystallisirte aus Ligroïn in feinen, weissen, stahlschillernden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt lag bei 148°.

Auch die Chlorwasserstoffverbindung des Carbodiphenylimids liefert mit Anilin *α*-Triphenylguanidin. Beide Körper wirken unter beträchtlicher Erwärmung auf einander ein. Durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade wurde die Reaction vollendet, hierauf der Anilinüberschuss weggekocht und in warmer Salzsäure gelöst; beim Erkalten krystallisirte das Chlorhydrat des *α*-Triphenylguanidins in seinen charakteristischen Formen. (Gef. Wasser 5.24, ber. 5.27 pCt.) Die Identität wurde übrigens durch sämmtliche Reactionen und Isolirung der Base ausser allen Zweifel gestellt. Schmelzpunkt des *α*-Triphenylguanidins gefunden zu 143°.

Erwähnung verdient noch, dass auch Carbodiphenylimid, welches längere Zeit über Schwefelsäure gestanden und also theilweise die vorerwähnte Umwandlung erlitten hat, sich mit Anilin zu α-Triphenylguanidin verbindet. Nach Erwärmen im Wasserbade wurde die gebildete Base in üblicher Weise in Chlorhydrat übergeführt und durch die Zusammensetzung desselben (gef. 5.20 pCt. H_2O und 11.10 pCt. HCl, ber. 5.27 pCt. H_2O und 11.28 pCt. HCl), sowie durch die Reactionen als α-Triphenylguanidin erkannt.

Das gleiche Verhalten des glasigen und krystallinischen Carbodiphenylimids gegen Anilin spricht zu Gunsten der Annahme, dass der Uebergang in die krystallinische Modification auf einfacher Polymerisirung beruht.

Die Einwirkung des Anilins auf das Carbodiphenylimid wird ausgedrückt durch die Gleichung:

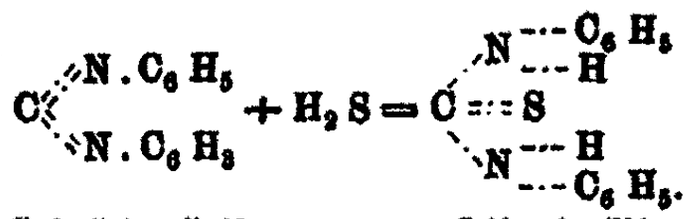


Carbodiphenylimid. Anilin. α-Triphenylguanidin.

Wie das Anilin verbindet sich auch das Ammoniak mit dem Carbodiphenylimid, wahrscheinlich zu Diphenylguanidin. Die leichte Verbindungsfähigkeit des phenylirten Imids mit Anilin legt es nahe, auch das Verhalten von secundären und tertiären Aminen zu demselben zu untersuchen; vielleicht gelingt es so, vierfach und fünffach substituirte Guanidine zu erhalten.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Carbodiphenylimid.

Da das Carbodiphenylimid so leicht unter Wasseraufnahme in Diphenylharnstoff übergeht, war zu erwarten, dass die Zuführung von Schwefelwasserstoff es in Sulfocarbanilid verwandeln würde:



Carbodiphenylimid. Sulfocarbanilid.

Ein Theil des Carbodiphenylimids wird allerdings im Sinne dieser Gleichung verwandelt, ein anderer Theil dagegen fällt einer tiefergreifenden Zersetzung anheim, als deren Produkte Anilin, Schwefelkohlenstoff und α-Triphenylguanidin auftreten. Geschmolzenes Carbodiphenylimid wurde im Schwefelwasserstoffstrom auf circa 170° erhitzt und die Dämpfe, behufs Constatirung des Schwefelkohlenstoffs,

in alkoholisches Ammoniak geleitet. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit hinterblieb eine Salzmasse, welche die Reactionen des Rhodanammoniums in intensivster Weise zeigte. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Operation unterbrochen und das feste Reactionsprodukt in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten farblose Nadeln, die sich vollständig wie α-Triphenylguanidin verhielten und nach dem Umkrystallisiren bei 143° schmolzen. Sie lösten sich in warmer Salzsäure und lieferten damit reines α-Triphenylguanidinchlorhydrat (gef. 5.19 pCt. H_2O,, ber. 5.29 pCt.; HCl im entwässerten Salze 11.15 pCt., ber. 11.28 pCt.). Die Reactionen waren genau die des Triphenylguanidins.

Die alkoholische Mutterlauge von der Basis wurde mit Salzsäure versetzt und in Wasser gegossen; es schieden sich dabei weisse Flocken von Sulfocarbanilid aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 145° lag. Der Schwefelgehalt ergab sich zu 13.98 pCt.; $C_{13}H_{12}NS$ verlangt 14.04 pCt. Schwefel. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure konnte das so erhaltene Sulfocarbanilid in Phenylsenföl und Anilin gespalten werden.

Etwa entstandenes Anilin war in der vom Sulfocarbanilid abfiltrirten Flüssigkeit zu suchen. Dieselbe wurde zur Verjagung des Alkohols erhitzt, mit Natronlauge gefällt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, das den Geruch und die Eigenschaften des Anilins besass. Gegen Chlorkalk, Chlorwasser, Kaliumbichromat und Schwefelsäure verhielt es sich genau wie reines Anilin.

Den einfachsten Ausdruck der weitergehenden Zersetzung des Carbodiphenylimids durch Schwefelwasserstoff giebt die Gleichung:

$$C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N.C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\!\!\diagdown N.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2S = CS_2 + \begin{matrix} H_2N.C_6H_5 \\ H_2N.C_6H_5 \end{matrix} \text{ [1]}.$$

Carbodiphenylimid. Anilin.

Das gleichzeitige Auftreten von α-Triphenylguanidin hat nichts Befremdendes; es versteht sich von selbst, wenn man erwägt, dass das Carbodiphenylimid sich so leicht mit Anilin zu trisubstituirtem Guanidin vereinigt.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Chlorhydrat des Carbodiphenylimids ist der eben geschilderten Reaction durchaus

[1]) Bei der bei der Reaction stattfindenden Temperatur (170°) dürfte der gebildete Schwefelkohlenstoff wohl kaum wesentlich auf das mitentstandene Anilin einwirken und die Bildung des beim Processe in nicht unbedeutender Menge auftretenden Sulfocarbanilids richtiger durch die erstere Gleichung, als durch eine Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Anilin zu interpretiren sein. Uebrigens kann Sulfocarbanilid, wie Merz und ich nachgewiesen haben, auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus α-Triphenylguanidin entstehen.

analog, sie liefert dieselben Produkte, nur erhält man ausserdem Ströme von Salzsäure und etwas Phenylsenföl, das seine Entstehung der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Sulfocarbanilid verdankt.

Ein Vergleich der Reactionen des Carbodiphenylimids mit denen des einfachen Cyanamids zeigt eine auffallende Uebereinstimmung. Mit Wasser liefert letzteres Harnstoff, mit Ammoniak Guanidin, mit Schwefelwasserstoff, wie Baumann [1]) kürzlich gezeigt hat, Sulfoharnstoff. Die Structur des Carbodiphenylimids glaube ich durch seine Bildung und Umsetzungsverhältnisse festgestellt zu haben; wenigstens lässt sich eine andere Formel, ohne Annahme bei Bildung und Umsetzung sich wiederholender intramolekularer Umgruppirungen nicht aufstellen. Auf Grund der Analogie gewinnt daher die Structurformel $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$ für das Cyanamid einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Immerhin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein Körper von der Formel $C\begin{cases}N\\NH_2\end{cases}$ sich bei gewissen Reactionen ebenso verhält, wie einer von der Structur $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$

Die Frage wird durch die Darstellung und das Studium der Reactionen eines mit dem Carbodiphenylimid Isomeren der Entscheidung näher gebracht werden. Ein solches kann durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin entstehen; ich habe bereits Versuche in dieser Richtung angestellt und hoffe bald darüber berichten zu können.

Zürich, December 1873.

---

4. Arno Behr und W. A. van Dorp. Zur Constitution des Anthracens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn van Dorp.)

Die Frage nach der Constitution der Anthracens ist in letzterer Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Während die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CH\\CH\end{cases}C_6H_4$$

noch immer den Synthesen und Reactionen des Anthracens am besten Rechnung trägt, schien die früher gemachte Annahme, dass die beiden

---

[1]) Mittheilung auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden.

CH-Gruppen in benachbarte Kohlenstoffatome der beiden Benzolkerne eingreifen, aufgegeben werden zu müssen. Die Herren Kollarits und Merz[1]) hatten nämlich gefunden, dass das feste Tolylphenylketon mit Natronkalk erhitzt in Paratoluylsäure und Benzol zerfällt, mithin der Parareihe angehört[2]). Da nun aber andererseits dieses Keton bei der Oxydation dieselbe Benzoylbenzoësäure liefert, wie das Benzyltoluol, so gehört auch letzteres zur Parareihe. Die Condensation endlich dieses Benzyltoluols zu Anthracen in der Hitze[3]) macht es wahrscheinlich, dass im Anthracen die beiden CH-Gruppen wenigstens in einem Benzolkern die Parastellung zu einander haben.

So stand die Frage, als wir fanden, dass die beiden von Kollarits und Merz dargestellten Tolylphenylketone in der Hitze sich gegen Bleioxyd und Zinkstaub sehr verschieden verhalten[4]). Die flüssige Modification liefert Anthrachinon resp. Anthracen, die feste nicht. Da nun das Benzyltoluol und das feste Tolyphenylketon in dieselbe Reihe gehören, so war die Thatsache, dass das Benzyltoluol und das flüssige Keton in Anthracenderivate umgewandelt werden konnten, während dies bei dem festen Keton nicht gelang, sehr auffallend; am Einfachsten liessen sich diese Verhältnisse so erklären, dass man annahm, das Zincke'sche Benzyltoluol bestehe aus zwei Isomeren, das eine gebe in der Glühhitze Anthracen, das andere bei der Oxydation die bekannte Parabenzoylbenzoësäure. Wirklich haben nun die HHrn. Plasouda und Zincke vor Kurzem[5]) den Nachweis geliefert, dass das von Zincke dargestellte Benzyltoluol ein Gemenge zweier Isomeren sei, indem sie neben der Para- noch eine isomere Benzoylbenzoësäure auffanden.

Wir von unserer Seite haben das Verhalten der beiden Tolylphenylketone näher untersucht. Sie wurden durch Krystallisation und fractionirte Destillation so weit wie möglich von einander getrennt. Begreiflicherweise gelingt es nicht, die flüssige Modification ganz frei von der festen zu erhalten.

Das flüssige Keton lieferte mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydirt neben Parabenzoylbenzoësäure noch die zweite von Zincke beschriebene β-Benzoylbenzoësäure, welche an ihrer charakteristischen Eigenschaft, über H_2SO_4 getrocknet bei 85—87°, nach dem Erhitzen auf 100° aber bei 128° zu schmelzen, leicht erkannt wurde. Auffallend

---

[1]) Diese Berichte VI, S. 588.

[2]) Der von Hrn. Radziszewski eingeschlagene Weg, die Constitution der Benzyltoluolderivate zu erforschen, ist deshalb nicht entscheidend, weil seine Substanzen offenbar nicht ganz rein waren. Durch Destillation von paratoluylsaurem und benzoësaurem Calcium erhält er eine bei 310—312° siedende Flüssigkeit, welche allmählig Krystalle absetzt, mithin noch ein Gemenge verschiedener Substanzen war. Dieses Oel hält er für reines Paratolylphenylketon.

[3]) Ann. Chem. u. Pharm. CLXIX, 207

[4]) Diese Ber. VI, 753.

[5]) Diese Ber. VI, 906.

war die verhältnissmässig geringe Menge dieser leicht schmelzbaren Säure, welche wir erhielten; wir glauben, dass der Grund in ihrer leichten Zerstörbarkeit zu suchen ist. Wenn, was sehr wahrscheinlich ist, diese Säure der 1,2 Reihe angehört, so kann es nicht Wunder nehmen, dass sie gegen $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ wenig beständig ist. Dies wird auch wohl hauptsächlich der Grund sein, weshalb sie bisher übersehen worden ist; Plascuda und Zincke geben selbst an, dass man zu ihrer Darstellung die Oxydation nicht zu weit gehen lassen soll. — Nicht ganz zutreffend scheint es uns daher zu sein, wenn man, wie Plascuda und Zincke thun, aus der Menge der gebildeten β-Benzoylbenzoësäure einen Schluss zieht auf die ursprünglich vorhandene Menge des zugehörigen Benzyltoluols, von dem bei der Oxydation immer ein erheblicher Theil weiter zersetzt werden wird.

Oxydirt man das flüssige Tolylphenylketon mit MnO_2 und $H_2 SO_4$, zieht das gebildete Oxydationsprodukt mit Benzol aus und behandelt nach dem Verdampfen des Letzteren das Produkt mit Kalilauge, so bleibt eine nicht unerhebliche Menge Anthrachinon zurück (wir fanden etwa 4 pCt. des angewendeten Ketons). Die aus der kalischen Lösung gefällte Säure war nahezu reine Parabenzoylbenzoësäure; β-Benzoylbenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von Anthrachinon auf diesem Wege (Paraketon in gleicher Weise behandelt giebt kein Anthrachinon) ist vorzüglich deshalb von Interesse, weil sie den Zusammenhang zwischen β-Benzyltoluol und Anthracen in einer Reaction zeigt, bei der extreme Temperaturen vermieden werden. Plascuda und Zincke haben bei der Oxydation des Benzyltoluols mit $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ ebenfalls die Bildung von Anthrachinon beobachtet; auch in diesem Fall sind wir der Ansicht, dass das Anthrachinon ein directes Oxydationsprodukt des Benzyltoluols ist.

Das feste Tolylphenylketon lieferte bei der Oxydation mit $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ Parabenzoylbenzoësäure. Bei der Oxydation mit MnO_2 und $H_2 SO_4$ konnte keine Spur von Anthrachinon nachgewiesen werden, dagegen neben viel Parabenzoylbenzoësäure eine geringe Menge einer viel höher schmelzenden Säure, über deren Natur wir Nichts anzugeben vermögen. Von grossem Interesse schien uns das Verhalten des Ketons gegen erhitzten Zinkstaub zu sein. Während bei dem flüssigen Keton das durch die Einwirkung des nascirenden H gebildete Benzyltoluol unter H-Abspaltung zu Anthracen condensirt wird, schien es uns wahrscheinlich, dass in der Parareihe eine solche Condensation nicht eintreten würde und wir somit auf diesem Wege zum reinen Parabenzyltoluol gelangen würden. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt. 20 Grm. krystallisirtes Keton wurden in Mengen von 2 Grm. mit Zinkstaub innig vermischt und unter Vorlegung einer weiteren Schicht Zinkstaub aus Verbrennungsröhren langsam abdestillirt. Das Destillat war ein Oel, das bei ungefähr 280°

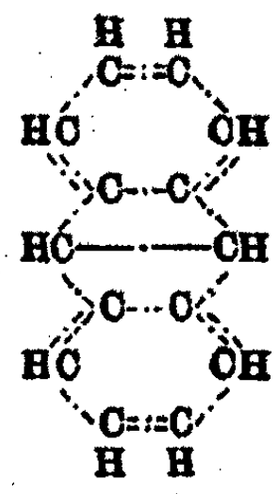
siedete. Nach zweimaligem Fractioniren wurden 10 Grm. zwischen 279—280° (corr. 285—286°) siedende Flüssigkeit erhalten, während nur ein ganz geringer, harzartiger Rückstand im Destillationskölbchen zurückblieb. Die Analyse ergab die für das Benzyltoluol erforderlichen Zahlen. Das Oel erstarrte nicht in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis. Bei der Oxydation mit $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ lieferte es Parabenzoylbenzoësäure. Nach Bildung und Eigenschaften ist dieser Kohlenwasserstoff Parabenzyltoluol; die uns zur Verfügung stehende Menge desselben reichte nicht aus, ihn näher zu untersuchen. Leitet man das Parabenzyltoluol durch ein mit Bimstein gefülltes, schwach rothglühendes Rohr, so bleibt es unverändert, während bekanntlich das Gemenge der beiden Benzyltoluole reichlich Anthracen liefert.

Geht man von den beiden Benzyltoluolen aus, so hat man folgende Reihen:

β-(wahrscheinlich Ortho-)Benzyltoluol.	Parabenzyltoluol.
Benzoylbenzoësäure S. P. 85°.	Benzoylbenzoësäure S. P. 194°.
Flüssiges Tolylphenylketon.	Tolylphenylketon S. P. 57°.
Anthracen.	
Anthrachinon.	

Vier Uebergängen zufolge kann das Anthracen nicht als ein Paraderivat des Benzols aufgefasst werden: 1) Parabenzyltoluol liefert in der Glühhitze kein Anthracen; 2) Paratolylphenylketon giebt mit MnO_2 und $H_2 SO_4$ oxydirt kein Anthrachinon; 3) und 4) es geht über Bleioxyd und über Zinkstaub geleitet nicht in Anthrachinon resp. Anthracen über, während die isomeren Körper, in gleicher Weise behandelt, diese Derivate wohl liefern.

Es ist mithin bislang kein Grund vorhanden, die Formel



für das Anthracen fallen zu lassen; man braucht nur die früher von dem Einen von uns gemachte Annahme, das Benzyltoluol sei ein 1,2 Derivat des Benzols dahin zu modificiren, dass man das β-Benzyltoluol als der 1,2 Reihe angehörig auffasst.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

5 Louis Henry: Ueber die Diallylderivate.

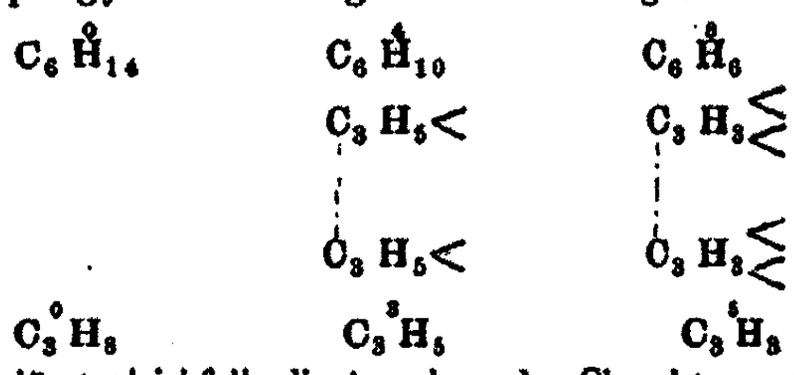
(Eingegangen am 12. Decbr.; vorgetragen in der Sitzung und revidirt von Hrn. Oppenheim.)

§ 1. Das Propargyl-octobromid.

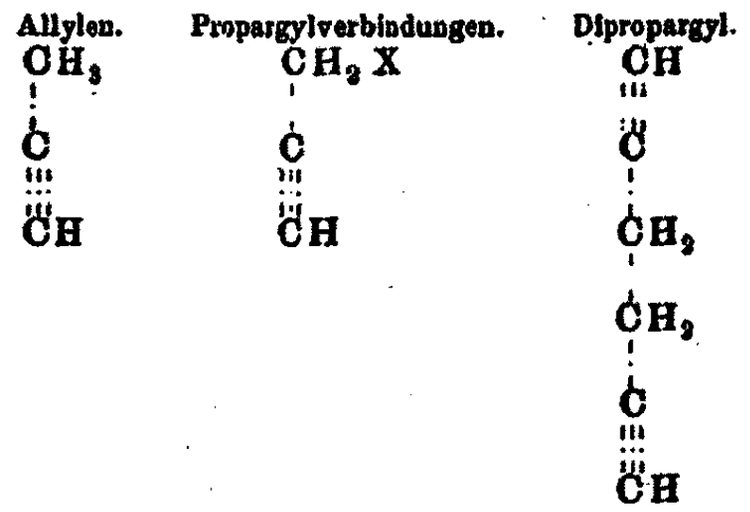
Vor nicht langer Zeit[1]) habe ich einen Kohlenwasserstoff einer ganz neuen Reihe, diacetylenartig und isomer mit dem Benzol, das Dipropargyl $C_3H_3 - - C_3H_3$ zur Kenntniss gebracht.

Das Studium dieses Kohlenwasserstoffs rührt zahlreiche Fragen auf und dürfte mich lange Zeit fesseln. Von allen Fragen ist mir zunächst daran gelegen, die seiner Atomicität oder seiner Verbindungscapacität zu lösen. Es ist dieses in der That ein durchaus wesentlicher Punkt für die Charakteristik und die chemische Constitution dieses so aussergewöhnlichen Produktes. Ich habe die Genugthuung, diese Frage gelöst zu haben.

Gemäss seiner Ableitungsart von Diallyl und seiner Formel muss das Dipropargyl achtatomig oder achtwerthig sein:



Dieses lässt gleichfalls die Annahme des Charakters von Acetylen zweimal genommen oder vielmehr von Allylen zu, wie ich ihn in diesem Kohlenwasserstoffe erkannt habe, ein Charakter, welchen die Structurformel, die ich ihm provisorisch zuertheilt, ausdrückt.



Der Versuch hat vollständig meine theoretischen Voraussetzungen bestätigt. Gemäss meinen Erwartungen habe ich ein Octobromid $(C_6H_6)Br_8$ vom Dipropargyl erhalten.

[1]) Diese Ber. VI, S. 955.

Ich habe schon früher, zum Theil wenigstens, die Einwirkung von Brom auf das Dipropargyl selbst, eine äusserst lebhafte und energische Einwirkung, woraus ein Tetrabromid $(C_6 H_6) Br_4$ entsteht, zur Kenntniss gebracht. Dieses Tetrabromid, eine flüssige Verbindung, kann sich noch mit Brom durch Addition verbinden. Die Einwirkung geht in der Kälte langsam vor sich, sie vollzieht sich rasch, ja sogar hinlänglich heftig, wenn man das Gemisch von Brom und Tetrabromid vorsichtig langsam erwärmt. Die substituirende Thätigkeit des Broms ist schwach; es entwickelt sich nur wenig HBr; nach einigen Minuten wird die Masse fest und krystallinisch. Es ist unnütz, hinzuzufügen, dass man eine Menge Brom nimmt, die der Formel $C_6 H_6 Br_4 + Br_4$ entspricht. Die Reinigung dieses Produktes ist einfach. Man wäscht es mit kaustischem Natron, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen. Man trennt es von den flüssigen Theilen dadurch, dass man die Masse einige Zeit auf einer porösen Oberfläche ausgebreitet liegen lässt. Einige Krystallisationen in Aether liefern ein Produkt von vollkommener Reinheit.

Das auf diese Weise dargestellte Dipropargyloctobromid ist ein krystallinisches, körniges, blendend weisses Pulver. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff setzt es bei freiwilliger Verdunstung als durchsichtige und vollkommen deutliche Krystalle ab. Diese Krystalle sind farblos, hart und zerbrechlich, geschmacklos, schwach nach Campher riechend und brechen stark das Licht. Ich habe einige davon erhalten, die ungefähr einen Centimeter messen, und ich zweifle nicht, sie von einer grossen Dimension zu erhalten, wenn man mit beträchtlicheren Mengen operirte.

Es sind Prismen oder Tafeln, deren Formen durch beigefügte Figuren bezeichnet sind.

Fig. 1.

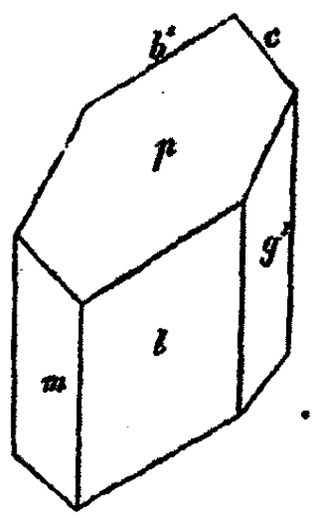
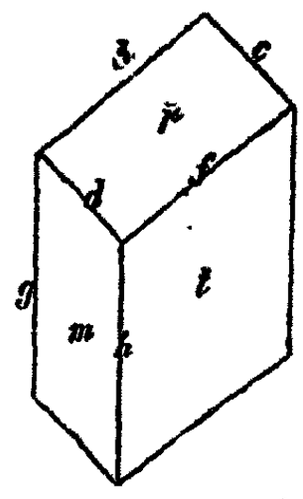


Fig. 2.



Die von Figur 2 haben ganz das Aussehen von Rhomboëdern.

Sie gehören dem klinoëdrischen Systeme an. Mein College und Freund, der Hr. Prof. de la Vallée-Poussin, hatte die Gefälligkeit,

sie zu untersuchen. Folgendes sind die Messungen, die er mir übergeben hat:

m/t	107° 10′
p/g^1	88° 54′
p/g^1	91° 6′.

Es ist nicht möglich gewesen, die Verhältnisse der Länge und Achsenneigungen zu bestimmen. Diese Angaben forderten, um berechnet zu werden, das Vorhandensein von Modificationen, die an den beobachteten Krystallen nicht gefunden werden konnten.

Aus einer Lösung in Aether krystallisirt dieser Körper durch Verdampfung als ein körniges Pulver. Die Krystalle haben unter dem Mikroskope die durch Figur 2 angezeigten rhomboëdrischen Formen.

Das Dipropargyloctobromid schmilzt im Capillarröhrchen bei 140—141° und erstarrt bei 130°. Es ist nicht flüchtig. Die Analysen dieses Produktes gaben folgende Resultate:

$C_6H_6Br_8$.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	10.12	—	—	—	—	—
H_6	6	0.83	—	—	—	—	—
Br_8	640	89.13	89.16	88.95	88.71	88.70	88.60.
	718						

Die niederen Bromide entsprechen folgender Centesimal-Zusammensetzung:

	$(C_6H_6)Br_4$.	$(C_6H_6)Br_6$.
C	18.09	12.90
H	1.50	1.07
Br	80.40	86.02

Das Dipropargyl $C_3H_3 - - C_3H_3$ ist isomer mit dem Benzol C_6H_6. Dieses, welche im Allgemeinen die Eigenschaften eines gesättigten Kohlenwasserstoffs hat, bildet nichtsdestoweniger, wie man weiss, auch Additionsprodukte, namentlich mit den Halogenen, dem Chlor, Brom und der unterchloriger Säure. Diese Derivate entsprechen der allgemeinen Formel $(C_6H_6)X_6$. Es ist nicht unnütz, hier das Benzolhexabromid mit dem Propargyloctobromid zu vergleichen.

Beide Produkte sind vollkommen verschieden, sowohl ihrem Aeusserem, als auch ihren Eigenschaften nach. Das Benzolhexabromid ist eine krystallinische Staubmasse, von kleinen mikroskopischen Nadeln; es ist sehr wenig löslich in Aether. Sein Schmelzpunkt ist viel höher; es schmilzt gegen 210°. Man weiss, dass das Hexachlorid $(C_6H_6)Cl_6$ erst bei 157° schmilzt[1]). (Zachar. Heys.)

[1]) Zeitschr. für Chem. IV, S. 293.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Additionsprodukte der isomeren Kohlenwasserstoffe, des Benzols und des Dipropargyls, zeigt eine tiefe Verschiedenheit in der Constitution und in der allgemeinen Structur des Kohlenstoffkernes C_6 dieser Körper. In dem sechsatomigen Benzol bilden die Kohlenstoffatome, wie man zu sagen pflegt, eine geschlossene Kette, während in dem achtatomigen Dipropargyl die Kohlenstoffkette, welches übrigens die innere Anordnung auch sein möge, offen ist. Diese Fundamentalverschiedenheit in der inneren Structur der isomeren Moleküle, des Benzols und des Dipropargyls, kennzeichnet sich ausserdem noch durch die ungleiche Fähigkeit, Verbindungen durch Addition zu liefern. Je leichter und energischer die Bindung des Broms an das Dipropargyl ist, um so schwerer ist sie an das Benzol. Ich bemerke noch, dass das Dipropargyl die erste und einzige achtwerthige Verbindung ist, die man bis jetzt bekannt gemacht hat. Weder diese äusserste Grenze der Wasserstoffentziehung $C_n H_{2n-8}$, noch diese hohe Stufe von Atomicität sind bis jetzt erreicht. Das Valylen $C_6 H_6$ von Hrn. Reboul ist bis jetzt als Kohlenwasserstoff von der höchsten Atomicität bekannt; es ist ein sechsatomiger Körper. Sein Studium ist übrigens seit seiner Darstellung noch sehr unvollständig geblieben.

Ebensowenig bieten uns die einfachen Körper Beispiele eines achtatomigen Körpers. Die äusserste Grenze der Atomicität ist sechs, eine Zahl, die man für das Molybdän und Wolfram annimmt.

Man sieht also, dass man mit dem Dipropargyl zu Verbindungen eines vollständig neuen Typus kommt.

§ 2. Das Tetrabromid des zweifach gebromten Diallyls.

$$(C_6 H_8 Br_2) Br_4 \text{ oder } \begin{pmatrix} C_3 H_4 Br \\ C_3 H_4 Br \end{pmatrix} \begin{matrix} Br_2 \\ Br_2 \end{matrix}$$

Das zweifach gebromte Diallyl verbindet sich lebhaft mit Brom, wie das Diallyl selbst, indem es das Tetrabromid $(C_6 H_8 Br_2) Br_4$ giebt. Es ist anfangs eine dichte, zähe Flüssigkeit, welche mit der Zeit zu einer breiigen Masse von kleinen Krystallen wird. Dieses Produkt krystallisirt aus Alkohol durch Abkühlung als kleine perlmutterglänzende Blättchen. Es schmilzt bei 76—77°, löst sich sehr stark in Aether und Alkohol, besonders in der Wärme.

Das Allyltetrabromid $(C_6 H_{10}) Br_4$ schmilzt bei 63° (Tollens). Beide Produkte sind von ganz verschiedenem Ansehen.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

$C_6H_6Br_6$.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_6	72	—	—	—	—
H_6	8	—	—	—	—
Br_6	480	85.71	85.87	85 02	85.78.

Die Details dieser Analysen finden sich in einer Notiz, die im *Bulletin de l'Académie de Bruxelles* (December 1873) mitgetheilt ist.

Zum Schlusse möge es mir noch erlaubt sein, die Beziehungen anzugeben, welche man feststellen kann zwischen dem Diallyl, Dipropargyl und gewissen vielatomigen Säuren, namentlich der Tricarballylsäure und Aconitsäure.

Man ist berechtigt, der Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ hinsichtlich ihrer Synthese vermittelst des Tribromhydrins folgende Structurformel zu geben:

$$C_6H_8O_6 \qquad \begin{array}{ll} & CH_2 \cdots COOH \\ & | \\ C_3H_5 \cdots (COOH)_3 & CH \cdots COOH \\ & | \\ & CH_2 \cdots COOH \end{array}$$

$$C_3H_5Br_3 \qquad \begin{array}{l} CH_2 \cdots Br \\ | \\ CH \cdots Br \\ | \\ CH_2 \cdots Br. \end{array}$$

Was man von der Aconitsäure $C_6H_6O_6$ weiss, macht folgende Formel wahrscheinlich:

$$C_6H_6O_6 \qquad \begin{array}{ll} & CH_2 \cdots COOH \\ & | \\ C_3H_3 \cdots (COOH)_3 & C \cdots COOH \\ & \| \\ & CH_2 \cdots COOH. \end{array}$$

Man kann desshalb hoffen, durch Electrolyse der Alkalisalze dieser Säuren das Diallyl vermittelst der Tricarballylsäure und das Dipropargyl vermittelst der Aconitsäure zu erhalten[1]).

Ebenso kann man hoffen, die Synthese der Aconitsäure vermittelst des Tribrompropargyls $C_3H_3Br \cdots Br_2$ und Cyankalium zu lösen, wie Hr. Maxwell Simpson die der Tricarballylsäure vermittelst des Tribromallyls $C_3H_5Br \cdots Br_2$ gelöst hat.

---

[1]) Man weiss, dass Hr. Berthelot aus dem Acetylen durch Electrolyse die aconitsauren Alkalien in alkalischer Lösung erhalten hat. Diese Thatsache hat mich ermuthigt, diese Reaction unter Veränderung der Bedingungen zu wiederholen (*Bulletin de la Société Chimique de Paris.* Tome 9, p. 108. 1868.)

Ich nehme mir vor, mich mit diesen Reactionen zu befassen, sobald es die Förderung der Untersuchungen, in die ich für den Augenblick verwickelt bin, erlauben wird.

Louvain, den 8. December 1873.

---

6. N. Menschutkin: Ueber Constitution der Parabansäure und Synthese ihrer Homologen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. Dec. 1873; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Studium der Parabansäure führt zum Schlusse, dass diese Verbindung eine einbasische Säure ist. Die Fähigkeit des parabansauren Ammoniaks, in das isomere Oxaluramid überzugehen (siehe Correspondenz aus Peterburg, Bd. VI, S. 196), eine Reaction, die nur im Uebergange des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff eine Analogie hat, macht die Elemente der Cyansäure in der Parabansäure wahrscheinlich. Die Parabansäure ist demnach Oximidcyansäure:

$$(C_2O_2)HN.CNHO.$$

Dieser Schluss wird vollkommen bestätigt an der Dimethylparabansäure (Cholestrophan). Der Name ist unrichtig, der Körper ist den Reactionen nach als Methyläther der Methylparabansäure zu betrachten. Seine Constitution wird somit:

$$(C_2O_2)(CH_3)N.CN(CH_3)O.$$

Die Constitution dieser Verbindungen wird endlich durch die Synthese dieser Körper aus Imiden und Cyansäure festgestellt. Zunächst wurde die Reaction mit Succinimid und Cyansäureäther vorgenommen. Die Einwirkung geht sehr leicht von statten, die Reaction ist vollkommen glatt und von keinen Nebenprodukten begleitet. Es wird der Aethyläther der Succinimidcyansäure (oder vielleicht kürzer, Succidcyansäure) gebildet:

$$(C_4H_4O_2)HN.CN(C_2H_5)O.$$

Dieser Körper krystallisirt in grossen, dünnen Blättchen, sein Schmelzpunkt liegt bei 91—92°. Im Aeusseren ist der Körper der Dimethylparabansäure täuschend ähnlich, in den Reactionen, soweit untersucht, vollkommen entsprechend.

Da die Constitution der Parabansäurereihe, der einfachsten unter den Harnsäurederivaten, festgestellt ist, möchte ich durch diese vorläufige Mittheilung mir Recht und Ruhe wahren, die gefundenen Methoden zur Untersuchung anderer Reihen der Harnsäurederivate zu verwenden und, sobald die experimentelle Untersuchung abgerundet sein wird über die Constitution dieser Verbindungen, dem neuen Standpunkt gemäss, mich auszusprechen.

Petersburg, 13./25. December 1873.

7. H. von Gerichten: Notizen über die Schwefelverbindungen des Selens.

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

Nach Berzelius kann das Selen in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Aber besonders zwei Verbindungen hebt er als chemische hervor, nämlich das selenige Sulfid SeS_2, erhalten durch Zusammenschmelzen in den bestimmten Gewichtsverhältnissen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung seleniger Säure, und zweitens das Selensulfid SeS_3, erhalten durch Zusammenschmelzen von einem Atom Selen auf drei Schwefel. Selensäure wird durch Schwefelwasserstoff bekanntlich nicht zersetzt. In neuerer Zeit hat sich Rathke[1]) mit der Frage, ob die Niederschläge, erzeugt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in selenige Säure und umgekehrt durch Einleiten von Selenwasserstoff in schweflige Säure, als chemische Verbindungen zu betrachten seien, beschäftigt. In dieser äusserst gründlich ausgeführten Arbeit kam Rathke zu dem Resultate, dass der Niederschlag $S + 2Se$ nicht reines SSe_2, sondern als ein Gemenge von Schwefel, dann SSe_2 und SeS_2 zu betrachten sei, der Niederschlag $Se + 2S$ dagegen überwiegend aus SeS_2 bestehe, dagegen aber auch SSe_2 und freien Schwefel enthalte.

Die Grenze, welche zwischen mechanischem Gemenge und chemischer Verbindung gezogen werden kann, ist niemals scharf zu fixiren, da sie wesentlich als eine Function der Affinität der zusammensetzenden Atome angesehen werden muss; dagegen kann jedenfalls mit Sicherheit dann ein Körper als chemische Verbindung gelten, wenn auf irgend eine Weise eben eine solche Affinität nachgewiesen ist. Die Intensitäten der verschiedenen Anziehungsrichtungen eines Atoms aber können, wie Michaelis kürzlich nachzuweisen suchte, im Allgemeinen betrachtet werden als eine Function der Temperatur, und wie der Schwefel erst bei ganz niederer Temperatur seine vier Affinitäten zum Chlor zur Geltung zu bringen vermag, so sind die Atombewegungen des Selens noch bei ganz hoher Temperatur so stark, die Anziehungskraft der Atome im Chlormoleküle zu überwinden und diesen gegenüber die eigene Affinität geltend zu machen. Sind also die Intensitäten der einzelnen Affinitäten eines Schwefelatoms so verschieden von denen eines Selenatoms beim Vergleich mit ein und derselben Molekülart, so ergiebt sich schon daraus, dass zwar eine Verbindung SeS_2, aber kaum eine der Zusammensetzung SSe_2 Bestand haben kann[2]), abgesehen von der Verschiedenheit der

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLII, Heft 2, 1869.

[2]) Man müsste denn folgende Constitution annehmen $\begin{matrix} Se \\ \vdots \\ Se \end{matrix} > S$, die doch sehr unwahrscheinlich ist, da wohl kaum die zwei Affinitäten des Schwefelatoms bei

Aggregatzustände der betreffenden Chloride und dieser Verbindungen. Nimmt man aber den Aggregatzustand, z. B. den der schwefligen Säure und den der selenigen Säure, als constanten Factor an, so ergiebt sich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige schweflige Säure nur nach dem Schema $S\begin{cases}O\\O\end{cases}$ die selenige Säure aber auch nur in der Weise $Se\begin{cases}O\\O\end{cases}$ constituirt sein kann. Hätten sie gleiche Constitution, oder besser, wären ihre Atomverhältnisse dieselben, so wäre es schwer, zu erklären, warum das Schwefelsäureanhydrid verhältnissmässig leicht erhalten wird, während das Anhydrid der Selensäure bis jetzt noch unbekannt ist. Eine Verbindung $Se\begin{cases}S\\S\end{cases}$ kann existiren bei gewöhnlicher Temperatur, wie die entsprechende Säure desselben Aggregatzustandes, eben weil die vier Affinitäten des Selens und die zwei des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur zur Geltung kommen können; bei der nämlichen Temperatur aber wird wohl ein Produkt SSe_2 immer nur ein Gemenge sein können. — Obgleich derartige theoretische Entwicklungen wenig reellen Werth haben ohne die nöthige auf practischem Wege gefundene Ergänzung, so haben diese vielleicht doch den Zweck, neue Gedanken darzulegen und auf diese Weise der Wissenschaft zu dienen. Soweit diese Ergänzung mir möglich war, will ich sie in Folgendem kurz vorlegen.

Leitet man in eine Lösung von seleniger Säure Schwefelwasserstoff, so erhält man, wie bekannt, zuerst einen citrongelben, allmählig pomeranzengelben, beim Erhitzen schnell feuerroth werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung $Se + 2S$. Die anfangs entstehende citrongelbe Fällung nun wurde rasch abfiltrirt. Auf dem Filter anfangs noch gelb, wurde sie in kurzer Zeit roth gefärbt. Es ist dieses Verhalten nur auf die Weise zu erklären, dass die anfangs jedenfalls chemische Verbindung sich ganz analog der selenigen Säure an der Luft rasch zersetzt und sich roth färbt durch Ausscheidung von Selen. Die zuerst filtrirten anfangs citrongelben Massen wurden analysirt und genau der Zusammensetzung SeS_2 entsprechend gefunden, nämlich:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Se	55.42	55.55	55.61
S	44.58	–	—

gewöhnlicher Temperatur im Stande sein werden, das durch vier Affinitäten gebundene Selenmolekül zu zersetzen.

Hr. Rose hält das rothe Produkt demnach mit Recht für keine vollständig chemische Verbindung; aber sie ist es nicht desshalb, weil sie sich nicht, wie die entsprechende Tellurverbindung, in Ammoniak löst; sie ist darum darin unlöslich, weil sich die rein gelbe Fällung in demselben Reagens sehr rasch zersetzt unter Freiwerden von Selen; kocht man sie weiter mit Ammoniak, so tritt eine fast völlige Schwärzung des Niederschlages ein. — Bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von seleniger Säure tritt immer wieder die anfangs citrongelbe, allmählig roth werdende Fällung ein. Die Analyse der zuletzt erzielten Gesammtfällung gab statt 55.48 pCt. Se 55.21 pCt., ein auch für die quantitative Analyse brauchbares Resultat. Zersetzte man dagegen selenige Säure, die mit viel Salpetersäure gemengt ist, durch Schwefelwasserstoff, so schied sich neben SeS_2 Schwefel aus, sodass bei der Analyse verschiedene Resultate, einmal z. B. blos 39 pCt. Se gefunden wurden.

Leitet man in eine stark mit Kalihydrat übersättigte Lösung von seleniger Säure Schwefelwasserstoff, so erhält man keine Fällung, sondern allmählig eine rothbraune Färbung, die dann alles Selen als solches nach und nach fallen lässt. Die selenige Säure wird demnach vollständig reducirt durch Schwefelwasserstoff; es bildet sich Schwefelselen, welches sofort durch das vorhandene freie Alkali zersetzt wird, indem sich Mehrfach-Schwefelkalium bildet und freies Selen sich ausscheidet. Nur oben im Gefässe an den Berührungsstellen mit der Luft bildet sich anfangs eine rothe Ausscheidung, die jedoch beim Schütteln sich sehr leicht wieder löst. Leitet man dagegen nicht so viel Schwefelwasserstoff ein, als zur vollständigen Reduction der seleniger Säure nöthig ist, zersetzt dann die rothbraun gefärbte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vollständig, so erhält man hier eine starke Ausscheidung von jedenfalls ungebundenem $Se + 2S$. Sie enthielt 54.10 Se. Die nunmehr mit Schwefelsäure gemengte Lösung von selenigsaurem Alkali giebt mit Schwefelwasserstoff wieder eine Fällung, ganz entsprechend der procentigen Zusammensetzung von SeS_2, nämlich I. 55.70 pCt. Se, II. 56.10 pCt. Se. Setzt man zu seleniger Säure etwas Schwefelammonium, so entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag von der Formel SeS_2 (gefunden wurde 55.91 pCt. Se), leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, jedenfalls eine vollständig zersetzte Verbindung. Kocht man einen der durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erzeugten Niederschläge mit Kalihydrat, so löst sich zuerst aller Schwefel, zuletzt alles Selen, welch letzteres beim Stehen der Lösung in schwarzen, u. d. M. deutlich krystallinischen Massen ausfällt. Gerade dieses letztere Verhalten giebt den directen Beweis, dass die Verbindung SeS_2 eine schon durch Alkali sehr leicht zersetzbare ist, und wenn Rathke den Beweis einer chemischen Bindung durch die Lös-

lichkeitsverhältnisse des Niederschlags im Schwefelkohlenstoff liefert und auf diese Weise zu dem Resultate kommt, dass er grösstentheils zwar aus SeS_2, aber mit Beimengung von SSe_2 und freiem Schwefel bestehe, so ist dagegen anzuführen, dass die aus seleniger Säure erzeugte Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur wohl wahrscheinlich wenig zersetzt und die angenommene Beimengung von $SSe_2 + S$ wohl eher auf freien Schwefel und freies Selen zurückzuführen sein dürfte, besonders da es nicht wahrscheinlich ist, dass hier die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff entscheiden kann, da ja ähnliche Verhältnisse bekannt sind, wie bei Legirung von Platin und Silber u. s. w., wo vielleicht allerdings chemische Bindung, aber doch nicht solche in unserem Sinne vorhanden ist. Dass aber Rathke bei der allmähligen Krystallisation, sowohl der Lösungen des SSe_2, als des SeS_2 in Schwefelkohlenstoff, zuerst selenreichere und allmählig immer selenärmere Krystalle bekam, wie bei dem Produkte, das erhalten wurde durch Zusammenschmelzen von einem Atomgewicht Se auf zwei Atomgewichte S, und dass er ferner im Stande war, durch Erhitzen der Fällung SSe_2 fast den grössten Theil des vorhandenen Selens in die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification überzuführen, ist ein directer Beweis für das Nichtvorhandensein einer vollständigen chemischen Bindung in beiden Produkten. — Es soll und kann hier in keiner Weise der schönen und gründlichen Arbeit Rathke's der geringste Abbruch gethan werden, da im Gegentheil seine Resultate in anderer Beziehung für die isomorphen Mischungen zweier Elemente von hohem Interesse sind und sicherlich auch Bedeutung haben für die Resultate, die Hr. Topsöe beim Zusammenkrystallisiren von selensaurer und schwefelsaurer Beryllerde erhalten hat.

Es wurden ferner zwei Verbindungen dargestellt auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile genau in den betreffenden Verhältnissen, nämlich ein Arsensulfoselenür As_2SeS_2 und ein Arsenselenosulfür As_2SSe_2.

Das Arsensulfoselenür stellt geschmolzen eine rothe, durchsichtige, vollständig homogene Masse dar, mit stark glänzendem, tiefschwarzem Bruch. Es löst sich als feines Pulver in der Kälte sehr leicht und vollständig in Ammoniumhydrosulfid, indem es der Lösung eine dunkelbraunrothe Färbung ertheilt. Nach zweitägigem Stehen hat sich alles Selen aus der Verbindung als solches abgeschieden. In kohlensaurem Ammoniak löst es sich mit Hinterlassung von wenig Selen. Beim Zersetzen der Schwefelammoniumlösung mit Säure wurde ein rothgelber Niederschlag erhalten mit 23.10 pCt. S statt 21.91 pCt. S, welches obiger Formel entsprechen würde.

Das Arsenselenosulfür wurde erhalten als undurchsichtige, anscheinend vollständig krystallinische Masse, bei der Destillation unverändert übergehend, löst sich etwas schwerer in Ammoniumhydro-

sulfid als die vorige Verbindung mit schön tiefgelber Farbe, mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Bei längerem Stehen wird diese Lösung allmählig roth gefärbt. Beim Zersetzen derselben mit Säure erhält man eine braunrothe Fällung mit ungefähr 11.01 pCt. S statt 9.46 pCt. S. Sie ist demnach wesentlich von der vorigen Verbindung verschieden.

Auch eine dem ersten Produkte ähnliche Antimonverbindung wurde auf nassem Wege erhalten durch Fällung mit der Lösung von SeS_2 in Kalihydrat. Weitere Untersuchungen dieser Verbindung sollen noch vorgenommen werden. [1])

Ob man es hier mit wirklich chemischen Verbindungen zu thun hat, und welche Constitutionsformel dieselben haben, muss ich vorderhand unentschieden lassen, da die meisten Anhaltspunkte zur Erledigung dieser Fragen mir zur Zeit fehlen.

Endlich sei noch einer sehr merkwürdigen Reaction Erwähnung gethan, welche zufällig bei der Analyse obiger Körper sich ergab und mir wenigstens vollkommen unbekannt war. Setzt man nämlich zu seleniger Säure jene Magnesiamischung, die zur Fällung der Phosphorsäure und Arsensäure angewandt wird, so entsteht allmählig, nicht sofort, wie bei jenen Säuren, die nämliche ganz charakteristische krystallinische Fällung, besonders beim Reiben der Glaswandungen, mit ganz den gleichen u. d. M. deutlich sargdeckelähnlichen Kryställchen, wie sie für die phosphorsaure und arsensaure Ammonmagnesia so bezeichnend sind. Sie enthalten Ammoniak, selenige Säure und Magnesia. Ob diese Fällung für die quantitative Analyse brauchbar ist, darüber sollen noch Versuche angestellt werden.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, hier öffentlich Hrn. Prof. Hilger für seinen freundlichen Rath bei dieser Arbeit herzlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, Laboratorium für angewandte Chemie von Prof. Hilger.

---

[1]) Ueber den Onofrit, ein natürlich vorkommendes Selenschwefelquecksilber von San Onofre in Mexiko, ist eine Analyse von H. Rose vorhanden = $HgSe + 4HgS$; ähnlich ist das Selenmercur von Zorge am Harze nach Marx.

Nach Strohmeyer existirt auch ein Selenschwefel im Salmiak von Lipari. Schweigg. J. XLIII, 452.

8. Julius Thomsen: Die Neutralisationswärme der Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums und Erbiums.

(Eingegangen am 6. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das nöthige Material für diese Untersuchung verdanke ich Hrn. Dr. Cleve in Stockholm, der mir etwa 100 Grm. reines Sulfat jedes der vier erstgenannten Körper und eine etwas geringere Quantität Erbiumacetat zur Disposition gestellt hatte. Unter der Voraussetzung, dass

$La = 90.2 \quad Ce = 92.0 \quad Di = 95 \quad Yt = 60.4 \quad Er = 114,$

war die Zusammensetzung des benutzten Salze

$$LaSO_4 + 3H_2O$$
$$CeSO_4 + \tfrac{8}{3}H_2O$$
$$DiSO_4 + 3H_2O$$
$$YtSO_4 + \tfrac{8}{3}H_2O$$
$$Er(C_2H_3O_2)_3 + \tfrac{8}{3}H_2O.$$

Die Salze wurden in Wasser gelöst und die Wärmetönung bei der Lösung derselben gleichzeitig bestimmt. Bei dem Lanthansulfat wurde die Bestimmung nur ganz approximativ, weil das Salz sich äusserst langsam in Wasser löst; die übrigen Salze boten aber keine grosse Schwierigkeiten dar. Bei allen 5 Salzen ist die Lösung in Wasser von einer Wärmeentwickelung begleitet, deren Grösse ich unten mittheilen werde.

Die Lösungen wurden dann alle mit Barytwasser niedergeschlagen und die dadurch resultirenden Wärmetönungen bestimmt. Die Zersetzung ist in diesem Falle vollständig; denn in den Versuchen wurde ein kleiner Ueberschuss von Barytlösung benutzt, und nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit titrirt, und es zeigte sich, dass dieselbe den Ueberschuss an Baryt enthielt, jedenfals bis auf 1 bis 2 Tausendtel genau. Da die Neutralisationswärme des Bariumsulfats nach meinen Untersuchungen bekannt ist, lässt sich aus der gefundenen Wärmetönung leicht die Neutralisationswärme der Salze berechnen.

Ein anderer Theil der Lösungen der Sulfate wurde mit einer äquivalenten Menge Chlorbarium niedergeschlagen. Es bilden sich dadurch Chloride der besprochenen Körper, und aus der Wärmetönung dieser Versuche berechnet sich nun leicht die Neutralisationswärme derselben Oxyde auf Chlorwasserstoff bezogen.

Die direkten Resultate der Versuche sind nun in der folgenden Tafel enthalten. Die erste Zahlen-Spalte enthält Wärmetönung bei der Zersetzung mit Barythydrat, die zweite diejenige bei der Zersetzung mittelst Chlorbarium und die dritte die Lösungswärme der Salze.

Tafel I.

R	(RAq, $\overline{\overline{Ba}}$Aq)	(RAq, $BaCl^2$ Aq)	Lösungswärme.
$LaSO_4$	9432c	6672c	($LaSO_4 . 3H^2O$, Aq) = + 1500c approx.
$CeSO_4$	10872	7254	($CeSO_4 . \frac{4}{3}H^2O$, Aq) = + 5380
$DiSO_4$	11178	7380	($DiSO_4 . 3H^2O$, Aq) = + 2100
$YtSO_4$	11826	7614	($YtSO_4 . \frac{4}{3}H^2O$, Aq) = + 3560
$Er(C_2H_3O_2)_2$	8560	—	($ErC_4H_6O_4 . \frac{8}{3}H^2O$, Aq) = + 450

Da nun meinen Untersuchungen zufolge die Neutralisationswärme des Baryts für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure die folgende ist:

a . . . ($\overline{\overline{Ba}}$Aq, SO^3 Aq) = 36900c
b . . . ($\overline{\overline{Ba}}$Aq, 2ClH Aq) = 27780
c . . . ($\overline{\overline{Ba}}$Aq, $2C^2H^4O^2$ Aq) = 26900
} Pogg. Ann. 143, S. 529.,

so resultirt die Neutralisationswärme der besprochenen Basen folgenderweise. Bezeichnen wir die Werthe der 1sten Spalte mit α, diejenigen der zweiten mit β, dann ist die Neutralisationswärme der 4 ersten Basen für Schwefelsäure $a-\alpha$, und diejenige des Erbiumhydrats für Essigsäure $c-\alpha$, ferner die Neutralisationswären der Basen für Chlorwasserstoffsäure gleich $b-\alpha+\beta$. In dieser Art sind die Werthe der folgenden Tafel berechnet.

Tafel II. Neutralisationswärme des Hydrats bei 18° C.

	Atomzahl	für Schwefelsäure	für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Lanthan	90,2	27470c	25020c	2450c
Cerium	92	26030	24160	1870
Didym	95	25720	23980	1740
Yttrium	60,4	25070	23570	1500
		für Essigsäure		
Erbium	114	18340	—	—

Die Resultate gelten alle bei 18° C., bei welcher Temperatur die Versuche angestellt wurden.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit der Neutralisationswärme der übrigen Basen, wie ich sie früher mitgetheilt habe (Pogg. Ann. 143, 529; diese Berichte IV, 586), zeigt, dass die Hydrate des Lanthans, Ceriums, Didyms und Yttriums bezüglich ihrer Neu-

tralisationswärme sich den kräftigsten Basen anschliessen. Man wird sich erinnern, dass für die Alkalien, die alkalischen Erden und Magnesia die Neutralisationswärme gleich gross ist; für die übrigen Basen nimmt sie der Reihe nach bis auf etwa die Hälfte ab. Zur Vergleichung werde ich hier einige dieser Werthe zusammenstellen.

	Neutralisationswärme für Schwefelsäure	Neutralisationswärme für Chlorwasserstoffsäure	Differenz
Alkalien u. alk. Erden	31300°	27600°	3700°
Manganoxydulhydrat	26480	22950	3530
Eisenoxydulhydrat	24920	21390	3530
Cadmiumoxydhydrat	23820	20290	3530
Berylliumoxydhydrat	16100	13640	2460

Die Neutralisationswärme der Sulfate der besprochenen Basen fällt demnach zwischen diejenigen der alkalischen Erden und des Eisenoxydulhydrats, während die Neutralisationswärme der chlorwasserstoffsauren Salze hier gar zwischen den alkalischen Erden und dem Manganoxydul liegt, d. h. dass sie sich unmittelbar der stärksten Basen anschliessen.

In einer andern Beziehung zeigt sich aber ein grosser Unterschied. Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Sulfate und Chloride der Alkalien und alkalischen Erden beträgt 3800—3700°; die Differenz ist für sämmtliche Glieder der Magnesiareihe gleich gross, etwa 3530°, wird aber bedeutend geringer für äquivalente Quantitäten der Sesquioxyde und des Berylliumoxyds (siehe meine eben citirte Abhandlung). Nun ist die grösste Differenz, welche bei den fraglichen Oxyden beobachtet wird, 2450° oder sehr nahe gleich der Differenz beim Berylliumoxyd, dessen Neutralisationswärme aber bedeutend geringer ist.

Die Differenz in der Cerium-, Lanthan- und Didym-Gruppe nimmt ferner mit der steigenden Atomzahl ab und ist für Didym etwa nur $\frac{2}{3}$ derjenigen des Lanthans. Für das Yttriumoxyd beträgt die Differenz nur 1500°.

Eigenthümlich ist es, dass die Sulfate dieser Erden sich alle unter Wärmeentwickelung in Wasser lösen (siehe Tafel I), was an das Verhalten des dem Yttriumsulfat entsprechenden Cadmiumsulfats, welches sich ebenso wie auch das Berylliumsulfat (mit $4H_2O$) unter Wärmeentwickelung löst (siehe diese Berichte VI. 712), erinnert.

Es scheint mir demnach, dass die Oxyde des Lanthans, Ceriums Didyms und Yttriums sich bedeutend von den übrigen Oxyden in ihren hermischen Eigenschaften unterscheiden, und dass man sie als eine besondere Gruppe von Oxyden betrachten muss.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

9. E. Baumann und F. Hoppe-Seyler: Ueber Methylhydantoinsäure.

(Eingegangen am 8. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Beobachtung von Schultzen[1]), dass Sarkosin, Thieren im Futter gereicht, nicht unverändert bleibt, auch nicht, wie Glycocoll oder Leucin, zu Harnstoff, CO_2 u. s. w. umgewandelt wird, sondern in Verbindung mit dem Rest CONH im Harne wieder erscheint, ist für das Verständniss der physiologischen Processe von sehr hoher Bedeutung, insofern sie über die Bildungsweise des Harnstoffs der Thierkörper Aufschluss verspricht. Schultzen wurde der Wissenschaft zu früh entrissen; er konnte seine schöne Arbeit nicht vollenden. Um diese Vervollständigung zu erreichen, sind bereits Versuche angestellt und publicirt von E. Salkowski[2]) und von Huppert[3]); aber die ersteren behandeln nur analoge Verhältnisse, und die Angaben von Huppert können zu unrichtigen Folgerungen verleiten, da es ihm nicht gelang, die von Schultzen entdeckte Verbindung darzustellen. Die von uns in Folgendem zu beschreibenden Arbeiten waren längst begonnen, als jene genannten Publicationen erschienen.

Schultzen giebt dem im Harne der mit Sarkosin gefütterten Thiere gefundenen Körper die Formel

$$H_2N\cdots CO\cdots N\begin{cases}CH_3\\CH_2,\end{cases} CO_2H$$

und findet, dass derselbe beim Erhitzen mit Barytlösung im zugeschmolzenen Glasrohre zu CO_2, Ammoniak und Sarkosin zerfällt. Er sagt ferner: „das Sarkosin, welches dem Körper zugeführt ist, findet auf seinem Wege durch denselben die Carbaminsäuregruppe vor und vereinigt sich mit derselben unter Austritt von Wasser zu dem oben beschriebenen substituirten Harnstoff. Wenn man sich denkt, dass statt des Sarkosins einfach Ammoniak mit dieser Gruppe in Verbindung tritt, so würde daraus der normale Harnstoff entstehen.“ —

Wir gingen bei unsern Versuchen von der Ansicht aus, dass der Organismus, obwohl er eine nicht geringe Anzahl von Stoffen bildet, welche man als Anhydride betrachten kann, doch dieselben nicht durch Wasserentziehung, sondern durch Addition von Resten im Status nascens derselben entstehen lässt, und es steht diese Annahme in Uebereinstimmung mit den vielfachen Beobachtungen über synthetische Anhydrid-Amid-Aether-Bildungen u. s. w., die ebenso wie viele Condensationen besonders dann gebildet werden, wenn durch Oxydationen oder andere starke Affinitäten einzelne Atome aus Verbindungen herausgerissen werden und den hierdurch entstehenden Resten Gelegenheit gegeben

[1]) A. Schultzen, diese Berichte V, S. 578.
[2]) E. Salkowski, ebendas. VI, S. 1191.
[3]) H. Huppert, ebendas. VI, S. 1278.

wird, sich gegenseitig zu sättigen. Die Cyansäure ist ein Rest, deren directe Additionsfähigkeit durch viele Erfahrungen erprobt ist, und deren Addition speciell zu Glycocoll, zu aromatischen Amidosäuren, zu Alanin bereits von P. Griess[1]) und F. Urech[2]) nachgewiesen ist. Ebenso hat Salkowski ihre Addition zu Taurin erhalten. Die Erklärung aber des Verhaltens vom Sarkosin im Thierkörper, wie es Schultzen gefunden hat, erheischt nicht allein die synthetische Darstellung des Sarkosin-Cyansäureadditionsproduktes; sondern es hat sich 2) die Darstellung der des Organismus anzupassen (ein Schmelzen von Harnstoff mit Sarkosin kann hierfür keine Erklärung geben), und 3) ist es von Wichtigkeit zu erfahren, ob der präformirte Harnstoff bei Bluttemperatur mit Sarkosin sich zu vereinigen im Stande ist.

Wir begannen daher unsere Versuche mit der Einwirkung von Sarkosin in wässriger Lösung auf cyansaures Kali und eine äquivalente Menge von schwefelsaurem Ammoniak. Diese Mischung blieb 2 Tage im Luftbade bei ungefähr 40° stehen. Unter gleichzeitigem Entweichen von Ammoniak nahm die Flüssigkeit deutlich saure Reaction an, und diese nahm beim Verdunsten unter stärkerer Ammoniakentwickelung mehr und mehr zu; es war also ein in der Wärme sich leicht zersetzendes Ammoniaksalz entstanden. Aus der eingeengten Flüssigkeit wurde durch Alkohol das schwefelsaure Kali abgeschieden, dann die alkoholische Lösung mit Barytwasser übersättigt und verdunstet, nach Verdünnen mit Wasser der Barytüberschuss durch CO_2 ausgefällt und das auf kleines Volumen eingeengte Filtrat mit starkem Alkohol in grossem Ueberschusse versetzt. Es bildete sich zunächst ein dick syrupöser Niederschlag, der allmälig unter viel starkem Alkohol erhärtete, so dass er sich leicht pulverisiren liess. Dieser Niederschlag bestand aus dem Barytsalz der gesuchten Säure. Nach sorgfältigem Waschen mit Alkohol in wenig Wasser gelöst, wurde das Barytsalz durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Lösung mit alkoholhaltigem Aether wiederholt ausgeschüttelt, von den vereinigten Auszügen der Aether im Wasserbade abdestillirt, dann über Schwefelsäure verdunstet. Wir erhielten hierbei die Säure in meist sternförmig gruppirten Krystallen, deren Analyse der Zusammensetzung der erwarteten Methylhydantoinsäure entsprach:

	Gefunden.	Berechnet.
C	36.12 pCt.	36.36 pCt.
H	6.45 -	6.06 -

Diese Säure ist in kaltem Wasser oder Alkohol nicht ganz leicht löslich, dagegen leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, in

[1]) P. Griess, ebendas. II, S. 106.
[2]) F. Urech, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 165, S. 99.

wasser- oder alkoholhaltigem Aether löst sie sich ebenfalls, besitzt stark saure Reaction und einen angenehm sauren Geschmack.

Die von dem Barytsalze bei der Darstellung getrennten alkoholischen Auszüge enthielten Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoin. Dies letztere wurde in folgender Weise getrennt und nachgewiesen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden nach dem Verdunsten mit Alkohol-Aether aufgenommen und hierdurch das Sarkosin abgeschieden; der wiederverdunstete Auszug wurde dann mit Barytwasser erwärmt, so lange noch deutliche Ammoniakentwickelung stattfand; die vom überschüssigen Baryt befreite Lösung lieferte beim Verdunsten glänzende tafelförmige Krystalle, die durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Dieselben besitzen in Lösung kaum saure Reaction, die trocknen Krystalle können ohne Zersetzung sublimirt werden und sind in kaltem Alkohol oder Wasser leichter löslich, als Methylhydantoinsäure. Die Analyse ergab die für Methylhydantoin erforderten Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
C	41.9	42.1
H	5.3	5.2.

Der Schmelzpunkt 145° wurde genau mit dem von Neubauer angegebenen übereinstimmend gefunden.

Dass das hierbei erhaltene Methylhydantoin nicht ein Product der Reaction von Sarkosin auf cyansaures Ammoniak ist, sondern durch nachherige Abspaltung von Wasser aus der Säure gebildet war, ergab sich aus folgenden Versuchen.

Um das Bleisalz der Methylhydantoinsäure darzustellen, wurde eine Lösung derselben mit frisch gefälltem kohlensaurem Blei einige Zeit gekocht, bis die saure Reaction beinahe verschwunden war. Die dann abfiltrirte Flüssigkeit enthielt jedoch nur Spuren von Blei; die Säure hatte sich fast vollständig in Methylhydantoin umgewandelt. Schon beim Verdunsten der concentrirten Lösung auf dem Wasserbade erleidet die Säure theilweise diese Zersetzung, während sie in verdünnter Lösung, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden kann.

Digerirt man eine verdünnte Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt, so wird zwar eine erhebliche Quantität davon gelöst; aber ein grosser Theil der Säure bleibt frei in der Lösung. Das so erhaltene Barytsalz wurde weder beim Verdunsten, noch durch Fällung mit Alkohol in Krystallen gewonnen, und die Analyse ergab stets 2 bis 3 pCt. Barium weniger, als die für das Salz berechnete Formel verlangt. Auch bei der Analyse des hydantoinsauren Baryts machte Heintz[1]) die gleiche Beobachtung; er erhielt 1.8 pCt. Barium zu wenig, und es ist die Erklärung für diese Erscheinung wohl in der Neigung dieser

[1]) Heintz, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 183, S. 72.

Säuren, saure Salze zu bilden, zu suchen. Das methylhydantoinsaure Kupferoxyd, durch Zerlegung des Barytsalzes mit Kupfersulfat erhalten, ist ebenfalls eine in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende, blaugrüne Verbindung. Dass die von Schultzen aus dem Harn der mit Sarkosin gefütterten Thiere erhaltene Substanz mit der Methylhydantoinsäure identisch ist, darüber lassen seine Formel, die Zersetzung beim Erhitzen mit Barytwasser und die Bildungsweise keinen Zweifel; dagegen ist es unklar, warum er die saure Eigenschaft, die durch ihre Constitution nothwendig bedingt ist, so wenig als die leichte Umwandlung in Methylhydantoin, die bei der Darstellung meist störend ist, erwähnt hat. Die krystallisirte Säure ist beständiger, als ihre concentrirte Lösung, sie kann kurze Zeit bis 100° erhitzt werden ohne Zersetzung, längeres Erhitzen bei 100° führt zur allmähligen Abspaltung von Wasser.

Es blieb nun endlich noch zu entscheiden, ob eine Lösung von Sarkosin und Harnstoff in alkalischer Lösung bei Blutemperatur auf einander einwirken.

Kocht man eine Lösung von Glycocoll und Harnstoff mit überschüssigem Barytwasser mehrere Stunden lang, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkt wird, entfernt dann durch CO_2 den überschüssigen Baryt, verdunstet die Lösung auf ein kleines Volumen und fällt mit Alkohol, so wird ein Barytsalz als Syrup abgeschieden. Nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz von Baryt befreit, gab diese Substanz eine stark saure Lösung, die beim Verdunsten und Stehen ziemlich grosse, glashelle, radial verwachsene Krystalle bildete, die sich in Wasser nicht leicht lösten. Ihre Analyse ergab die Werthe der Hydantoinsäure.

	Gefunden.	Berechnet.
C	30.27 pCt.	30.50 pCt.
H	5.30 -	5.08 -

Wurde eine genügende Quantität von Harnstoff zugefügt, so war die Umwandlung des Glycocolls eine vollständige.

Auch Sarkosin liefert beim Kochen in wässriger Lösung mit Harnstoff und Baryt Methylhydantoinsäure. Dieselbe bildet sich auch in geringer Menge, wenn die bezeichnete Mischung bei Blutwärme tagelang stehen bleibt. Wenigstens bleibt nach der Entfernung des Barytüberschusses durch CO_2 ein Barytsalz in Lösung, während Sarkosin für sich allein nicht im Stande ist, Baryt trotz CO^2-Durchleitens in Verbindung zu behalten.

Die Versuche in dieser Richtung müssen noch fortgesetzt werden, und das Besondere ist noch zu entscheiden, ob auch in einer sehr verdünnten Lösung von kohlensauren Alkalien Sarkosin und Harnstoff auf einander einwirken, obwohl es nach unsern bisherigen Versuchen

nicht wahrscheinlich ist, dass die Methylhydantoinsäure sich unter solchen Verhältnissen bildet. Wäre dies Letztere dennoch der Fall, so würde die Entstehung dieser Säure im Organismus nach Einführung von Sarkosin einen bestimmten Schluss auf die Bildungsweise von Harnstoff im Thierkörper nicht gestatten.

Strassburg, 6. Januar 1874.

---

10. A. Welkow: Beryllium-Palladiumchlorid.

(Eingegangen am 8. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.

Im Anschlusse an die vor Kurzem gemachte Mittheilung über das Beryllium-Platinchlorid, berichte ich heute über das von mir dargestellte Beryllium-Palladiumchlorid. Die Verbindung wurde erhalten durch Zusammenbringen der Lösungen von Berylliumchlorid mit Palladiumchlorid und Eindampfen der Flüssigkeit über Schwefelsäure. Obgleich die Lösung ziemlich concentrirt war, so zeigten sich doch erst die Anfänge einer Krystallisation, nachdem die Flüssigkeit nahezu ein halbes Jahr über Schwefelsäure gestanden hatte; den ersten Kryställchen folgte bald eine reichliche Menge deutlich ausgebildeter Krystalle.

Die Krystalle des Beryllium-Palladiumchlorids sind dunkel-rothbraune, einfache, quadratische Täfelchen, welche bei mässiger Dicke undurchsichtig und noch hygroscopischer sind, als jene des Beryllium-Platinchlorids[1]). Nach dem Habitus ist eine Isomorphie der beiden Substanzen anzunehmen. In trockener Luft lässt sich die Verbindung recht gut aufbewahren und zur Analyse verwenden.

Eigenthümlich ist es, dass das Beryllium-Palladiumchlorid bei 130° die gesammte Menge seines Krystallwassers abgiebt und beim Erhitzen einen ziemlichen Grad von Beständigkeit zeigt, während das Beryllium-Platinchlorid bei 130° nur die Hälfte des Krystallwassers verliert und erst über 150° erhitzt die zweite Hälfte des Krystallwassers abgiebt, bei gleichzeitiger Zersetzung der Verbindung.

Die Analyse des Beryllium-Palladiumchlorids wurde im Allgemeinen in derselben Weise, wie die des Platinsalzes ausgeführt; die Wasserbestimmung konnte durch Erhitzen im Luftbade bis zum constanten Gewichte gemacht werden. Die Analyse führt zu der Formel

$$Be\,Pd\,Cl_6 + 8\,H_2O$$

(das Atomgewicht des Berylliums = 9.4 angenommen). Die analytischen Ergebnisse sind folgende:

---

[1]) Berichtigung. In der Mittheilung über die Krystallform des $Be\,Pt\,Cl_6$ Bd. VI, S. 1289, soll statt des Satzes „so war eine Messung nicht möglich" — „so entfiel die Messung" stehen.

	Gefunden.					Berechnet.	
	I.	II.	III.	IV.			
Be	1.75	—	—	—	Be	9.4	1.99
Pd	—	22.26	22.34	—	Pd	106	22.44
Cl	—	44.68	44.58	—	Cl_6	213	45.09
H_2O	—	—	—	30.70	$8H_2O$	144	30.48
							100.00.

Das Beryllium-Palladiumchlorid ist demnach analog dem Beryllium-Platinchlorid zusammengesetzt, was ja schon die gleiche Krystallgestalt beider Salze voraussehen liess.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, 6. Januar 1874.

---

11. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 11. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In zwei früheren Mittheilungen habe ich einige Versuche über die Einwirkung der Jodide der Alkoholradicale auf alkalische Lösungen von Amidobenzoësäure und Amidoanissäure beschrieben. Ich habe nunmehr auch das Studium des Verhaltens dieser Jodide gegen aromatische Diamidosäuren in Angriff genommen, und zwar habe ich zunächst Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure (durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure erhalten) einwirken lassen. Es hat sich ergeben, dass auch bei dieser Reaction, je nach den Mengenverhältnissen, in welchen man diese Körper zusammenbringt, Substitutionsprodukte von verschiedener Zusammensetzung entstehen. Ueber eins dieser Substitutionsprodukte, und zwar über dasjenige, welches sich als sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure betrachten lässt, und welches besonders interessant ist, möchte ich in dem Nachstehenden einige kurze Angaben machen. Die Darstellung desselben geschieht in folgender Weise: Diamidobenzoësäure wird mit beiläufig der zehnfachen Menge Methylalkohol übergossen und darauf doppelt so viel sehr starke Kalilauge zugesetzt, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist. Wird nun die entstandene Lösung mit Jodmethyl, im Verhältniss von 6 Atomen desselben auf 1 Atom Diamidobenzoësäure, vermischt und darauf sich selbst überlassen, so bemerkt man alsbald eine mit beträchtlicher Wärmeentwickelung verbundene Einwirkung, und in Folge davon wird die anfangs stark alkalische Reaction der Flüssigkeit in eine entschieden saure umgewandelt. Man fügt nun auf's Neue Kalilauge zu, und zwar auf einmal nicht mehr als halb so viel, als bereits verbraucht wurde, wartet wiederum das Eintreten der sauren Reaction ab und fährt dann in dieser Weise fort, bis schliesslich nach

24stündigem Stehen die alkalische Reaction der Flüssigkeit, auch selbst nach einem erneuten Zusatz von Jodmethyl, nicht wieder verschwindet. Wird nun von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt und nach dem Abdestilliren des Methylalkohols der hinterbleibende Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt, so erstarrt derselbe zu einer Masse weisser Krystalle. Nach vollständigem Erkalten bringt man die Krystalle auf ein Filter und befreit sie durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser von dem noch beigemengten Jodkalium. Die so erhaltene Verbindung besteht aus dem jodwasserstoffsauren Salz der gesuchten sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure, jedoch in der Regel noch gemengt mit einer geringen Menge einer zweiten Jodverbindung, welch' letztere sich leicht auf die Weise entfernen lässt, dass man das Gemisch wiederholt mit Alkohol auskocht, worin die jodwasserstoffsaure, sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure nur sehr wenig, die andere Verbindung aber leicht löslich ist[1]).

Sechsfach methylirte Diamidobenzoesäure im freien Zustande $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2$.

Ich möchte sofort erwähnen, dass diese Verbindung durchaus keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, sondern dass sie sich im Gegentheil wie eine stark alkalische Base verhält. Aus diesem Grunde gelingt es auch nicht, sie nach Art anderer Amidosäuren aus ihrer vorher erwähnten Jodwasserstoffsäure-Verbindung abzuscheiden, und auch selbst durch Einwirkung von Bleioxydhydrat kann dieses nicht bewerkstelligt werden. Behandelt man aber das jodwasserstoffsaure Salz in mässig concentrirter wässriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird ihm die Jodwasserstoffsäure leicht entzogen, und beim Eindampfen der filtrirten wässerigen Lösung hinterbleibt die freie sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure als eine aus zarten weissen Blättchen bestehende, sehr hygroskopische Krystallmasse. Wie schon erwähnt, ist dieselbe durch stark alkalische Eigenschaften ausgezeichnet; in der That verhält sich ihre wässerige Lösung ganz, wie eine solche von Kalihydrat. Sie zeigt wie diese eine äusserst stark alkalische Reaction, zieht mit Begierde Kohlensäure an, ist schlüpfrig anzufühlen, zerstört die Epidermis und fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen. In Folge dieser auffallenden Eigenschaften der sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure habe ich auch auf ihre Analyse bisher verzichten müssen; jedoch habe ich die Zusammensetzung aller der im Nachstehenden beschriebenen Salze analytisch ermittelt, weshalb auch wohl die Richtigkeit der oben für die freie Verbindung aufgestellten Formel nicht zu bezweifeln sein möchte.

---

[1]) Ueber diese zweite Jodverbindung .ch später berichten.

Jodwasserstoffsaure sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2$, $2 HJ + H_2 O$.

Dieses auf die vorher beschriebene Weise erhaltene Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber und auch selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich und krystallisirt in sechseitigen Tafeln oder Blättchen. Sein Krystallwasser wird auch bei 110° noch nicht ausgetrieben; in höherer Temperatur aber tritt eine tiefer eingreifende Zersetzung ein. Wird zu seiner wässerigen Lösung eine Lösung von Jod in Jodkalium gefügt, so scheidet sich sofort ein in feinen braungelben Nadeln krystallisirendes Hyperbromid ab, dessen Zusammensetzung ich jedoch noch nicht ermittelt habe.

Salzsaure sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2$, $2 HCl + 4 H_2 O$.

Man erhält dieses Salz entweder durch Auflösen der freien Base in Salzsäure oder einfacher dadurch, dass man die wässerige Lösung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt. Es krystallisirt in kleinen weissen glänzenden sechsseitigen Blättchen, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind, schwer löslich dagegen in heissem Alkohol und sehr schwer in kaltem. Sein Krystallwasser wird schon bei 100° leicht und vollständig abgegeben.

Kohlensaure sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure.

Dieses Salz wurde durch wechselseitige Umsetzung der jodwasserstoffsauren Verbindung mit kohlensaurem Silber dargestellt und der nach dem Eindampfen der filtrirten wässerigen Lösung erhaltene Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in weissen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen, die eine stark alkalische Reaction zeigen. Einer Krystallwasser- und einer Kohlensäurebestimmung gemäss ist es nach der Formel

$$C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2, CH_2 O_3 + 3 H_2 O$$

zusammengesetzt.

Platindoppelsalz

$$C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2, 2 HCl, PtCl_4, + H_2 O.$$

Versetzt man die selbst sehr verdünnte wässerige Lösung der salzsauren sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure mit Platinchlorid, so scheidet sich dieses Doppelsalz in sehr kleinen hellgelben, in der Regel sternförmig gruppirten Blättchen aus.

Bezüglich der Zersetzungsprodukte und der rationellen Constitution der sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure gedenke ich bei einer anderen Gelegenheit etwas Näheres mittheilen zu können. Schliesslich bemerke ich noch, dass ich eben daran bin, auch die Einwirkung von Jodmethyl auf die von Salkowski entdeckte Paratriamidobenzoësäure zu untersuchen.

12. H. Salkowski: Ueber Nitrophenol und Dinitrobenzol.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Sieht man in der Ermittelung der relativen Stellung der substituirenden Gruppen in den Benzolderivaten ein wesentliches Erforderniss zu deren vollständiger Kenntniss, so muss man zugeben, dass man bezüglich der Nitroderivate des Phenols von diesem Ziele noch weit entfernt ist. Es ergiebt sich dieses wohl am besten aus einer tabellarischen Uebersicht der von verschiedenen Forschern über die Stellung der Nitrogruppen im Nitrophenol und Dinitrophenol geäusserten Ansichten (OH immer am Platze 1 gedacht):

	Nitrophenol	
	flüchtiges	nichtflüchtiges
Riess[1])	1, 4	1, 2
Petersen[2]) (früher)	1, 3	1, 2
V. v. Richter[3])	1, 4	1, 2
Faust[4])	1, 3 oder 1, 2	1, 4
Petersen[5]) (später)	1, 2	1, 4
Hübner u. Schneider[6])	1, 2	1, 4

	Dinitrophenol	
	α	β
Petersen[5])	1, 2, 4	1, 2, 6
Hübner u. Schneider[6])	1, 2, 4	1, 2, 5

Angesichts dieses Mangels an Uebereinstimmung scheinen Hübner und Schneider gelegentlich der Besprechung der gegenseitigen Lage der Gruppen OH und NO_2 in den Dinitrophenolen nicht mit Unrecht zu äussern:[7])

> „Derartige Untersuchungen sind vorläufig darum noch höchst unsicher, da die Lage der Nitrogruppen in den Mononitrophenolen so gut wie unbekannt ist.“

und weiter:

> „man ist also in Beziehung auf die Stellung der Nitro- und Hydroxylgruppe in Nitrophenol rein auf Betrachtungen angewiesen.“

In der That stützen sich die Schlussfolgerungen der beiden genannten Chemiker auch nur auf Betrachtungen und werden von denselben daher noch als ganz unentschieden hingestellt.

---

1) Diese Ber. III, 781.
2) Diese Ber. III, 850.
3) Diese Ber. IV, 558; V, 422.
4) Diese Ber. VI, 132.
5) Diese Ber. VI, 868.
6) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 167, 118.
7) l. c.

Es ist jedoch bereits eine Reihe, wie es scheint wenig beachteter, Thatsachen vorhanden, welche für die Mononitrophenole zu Schlussfolgerungen führen, die der geläufigsten Annahme widersprechen.

Sieht man von der auf unhaltbare Annahmen gestützten und bereits von Petersen zurückgewiesenen Ansicht Riess', sowie von der später zurückgezogenen Ansicht Petersen's ab, so ist die vorherrschende Anschauung, wie sich aus obiger Tabelle ergiebt, offenbar diejenige, welche dem flüchtigen Nitrophenol die Stellung 1, 2 (oder 1, 3) dem nichtflüchtigen die Stellung 1, 4 zuschreibt.

Die bereits erwähnten Thatsachen widersprechen nun der letzteren Anschauung strikte, wenn man gleichzeitig der Ansicht huldigt, dass das Dinitrobenzol ein Para- (1, 4) Derivat sei.

Es sind folgende:

1. Engelhardt u. Latschinoff[1]) haben das feste α-Nitrochlorbenzol (aus Chlorbenzol) einerseits in nichtflüchtiges Nitrophenol, andererseits in β-Nitranilin (Hofmann) übergeführt.

2. Zinke und Walker[2]) haben dasselbe (α) Bromnitrobenzol, welches von V. v. Richter[3]) in nichtflüchtiges Nitrophenol übergeführt wurde, durch Ammoniak in β-Nitranilin (Hofmann) verwandelt (Griess[4]) hat die umgekehrte Reaction ausgeführt); das γ-Bromnitrobenzol dagegen einerseits in flüchtiges Nitrophenol, andererseits in Metanitranilin.

3. Diesen indirekten Beweisen der Zusammengehörigkeit von einerseits flüchtigem Nitrophenol und Metanitranilin, andererseits nichtflüchtigem Nitrophenol und β-Nitranilin (Hofmann) habe ich[5]) den direkten durch Umwandlung der beiden Nitrophenole in die entsprechenden Methyläther und Einwirkung von Ammoniak auf diese hinzugefügt.

Nach den angeführten Thatsachen kann über die Zusammengehörigkeit der nachstehenden Substanzen kein Zweifel bestehen:

α-Nitrochlorbenzol	β-Nitrochlorbenzol
α-Nitrobrombenzol (Schmp. 125°)	γ-Nitrobrombenzol (38°)
β-Nitranilin (Hofmann) (Schmp. 146°)	Metanitranilin (Zincke) (66°)
Nichtflüchtiges Nitrophenol (Schmp. 110°)	Flüchtiges Nitrophenol (45°).

Schreibt man nun dem Dinitrobenzol, dessen noch neuerdings[6]) wieder versuchte Ueberführung in ein Nitrophenol leider bis jetzt

[1]) Diese Ber. III, 428.
[2]) Diese Ber. V, 114.
[3]) Diese Ber. IV, 459.
[4]) Jahresberichte f. Chemie 1868.
[5]) Diese Ber. VI, 140.
[6]) Diese Ber. VI, 1258.

nicht geglückt ist, und somit auch dem Paranitranilin, welches daraus durch Reduction entsteht, die Stellung 1, 4 zu, so ist es klar, dass diese Stellung keinem der beiden andern Nitraniline und somit auch keinem der bekannten Nitrophenole zukommen kann. Dieselben müssen vielmehr die Stellungen 1, 2 und 1, 3 besitzen, wobei es noch unentschieden bleibt, welchem von beiden die eine, und welchem die andere zukommt; der Zusammenhang zwischen dem Metanitranilin (Zincke) und dem Phenylendiamin[1]) (Griess) spricht zu Gunsten der 1, 2 Stellung des Metanitranilins und somit des flüchtigen Nitrophenols.

So war die Sachlage nach den bis vor Kurzem bekannten Thatsachen; wie man sieht, kommt hier Alles auf die Annahme an, welche man über die gegenseitige Lage der Nitrogruppen im Dinitrobenzol macht, eine Frage, zu deren Beantwortung das experimentelle Material noch sehr dürftig ist (es besteht bekanntlich in der von Körner bewirkten Ueberführung von Dinitrobenzol in Resorcin).

Lag nun schon in den von Petersen[2]) vor Kurzem erhobenen Bedenken gegen die 1, 4 Stellung des Dinitrobenzols (obwohl ich dieselben auch heute noch nicht für genügend begründet halte) eine Aufforderung zur erneuten experimentellen Untersuchung der beregten Fragen, so musste dieselbe noch verstärkt werden durch die neuerdings von Faust[3]) veröffentlichte Beobachtung, nach welcher das bei 218° siedende Chlorphenol, welches R. Schmitt[4]) aus nichtflüchtigem Nitrophenol erhalten hatte, beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin giebt, und durch welche Faust die 1, 4 Stellung des bei 218° siedenden Chlorphenols, sowie des nichtflüchtigen Nitrophenols bestätigt findet[5]). Freilich wird die Beweiskraft dieser Beobachtung durch die entgegenstehende von Petersen und Baehr-Predari[6]) (welche Hydrochinon erhielten), sowie durch die Erwägung, dass nach derselben zwei sicher nicht in dieselbe Reihe gehörige Körper, nämlich, Dinitrobenzol und nichtflüchtiges Nitrophenol, in dieselbe Substanz, Resorcin, überführbar sind, erheblich abgeschwächt; nichtsdestoweniger ermuthigte sie mich doch zur Durchführung der einmal begonnenen langwierigen Reactionsreihe.

Meine Absicht war, das nicht flüchtige Nitrophenol direkt in eine der Methoxybenzoesäuren überzuführen, da mir die Ortsbestimmung in diesen

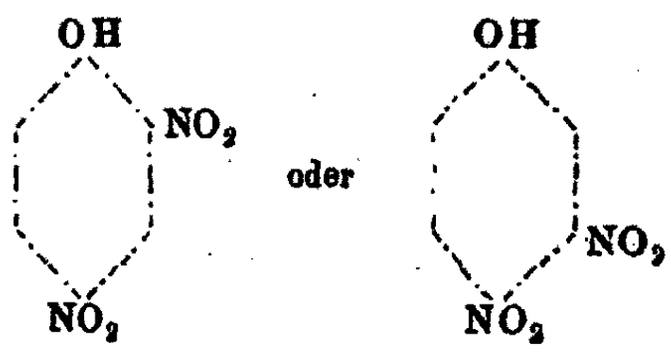
---

[1]) Vgl. diese Ber. V, 632 und 722.
[2]) a. a. O.
[3]) Diese Ber. VI, 1022.
[4]) Diese Ber. I, 67.
[5]) Das zweite hierfür von Faust aufgestellte Argument, welches sich auf die Identität des von Seifart aus nichtflüchtigem Nitrophenol und von Faust und Armstrong aus Parasulfodichlorphenol erhaltenen Dichlornitrophenols stützt, kann ich nicht als zwingend anerkennen, da die bei letzterer Reaction gemachte Annahme des Eintritts von NO_2 an die Stelle von SO_3H unbewiesen ist.
[6]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 157, 127.

(neben der in den Dicarbonsäuren) relativ die grösste Sicherheit zu bieten schien. Von den verschiedenen sich hierzu darbietenden Wegen wählte ich den folgenden:[1])

Das Natronsalz des nichtflüchtigen Nitrophenols wurde in das Silbersalz, und dieses vermittelst Jodmethyl in Nitroanisol übergeführt. Das Nitroanisol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Amidoanisol in Diazoanisolperbromid, und dieses durch Destillation mit Kalk in Bromanisol, dessen Siedepunkt von dem des bisher bekannten[2]), sowie des von mir direkt aus Anisol dargestellten nicht wesentlich abwich, wurde durch Jodmethyl und Natrium in Cresolmethyläther übergeführt und derselbe mit Eisessig und chromsaurem Kali oxydirt. Die so erhaltene Säure war — ganz gegen meine Erwartung — reine Anissäure. Sie bildete feine, farblose, bei 178° schmelzende Nadeln und gab bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Will man aus dieser einen Reactionsreihe schon einen Schluss ziehen, so kann es nur der sein, dass das nichtflüchtige Nitrophenol dieselbe Stellung wie die Anissäure, d. h. 1, 4 besitzt. Hieraus allein folgt dann schon, angesichts der oben angeführten Uebergänge, dass das Dinitrobenzol nicht 1, 4 sein kann. Dasselbe Resultat ergiebt sich aber auch aus der Erwägung, dass das α-Dinitrophenol, dessen Zusammenhang mit Dinitrobenzol ausser Frage steht (die betreffenden Thatsachen mögen hier der Kürze halber unerwähnt bleiben), aus beiden Nitrophenolen durch Nitrirung entsteht. Je nachdem man also dem flüchtigen Nitrophenol die Stellung 1, 2 oder (was unwahrscheinlicher) 1, 3 giebt, hat man für das α-Nitrophenol die Schemata



und für das Dinitrobenzol entsprechend die Stellungen 1, 3 oder 1, 2.

Ich glaube indessen zu diesem Schluss aus einem einzigen, noch dazu so umständlichen und von dem Vorwurf einer möglichen Umlagerung (insbesondere bei der Destillation des Perbromids mit Kalk, wobei reichlich Dibromanisol entsteht) nicht freien Uebergange vorläufig um so weniger berechtigt zu sein, als derselbe anderen von mir selbst beobachteten Thatsachen, wie ich hier des Näheren unerörtert

[1]) Die näheren Details der Untersuchung, u. A. die Beschreibung der verschiedenen Natronsalze des Nitrophenols behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

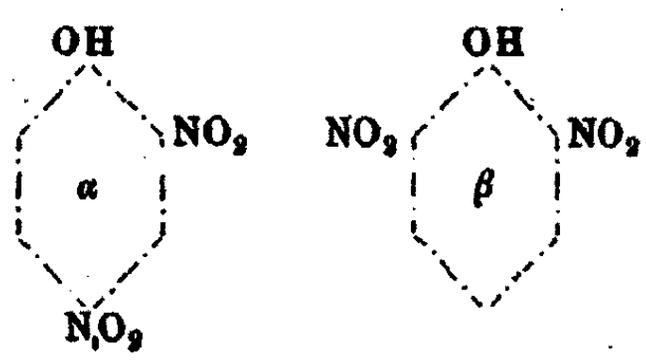
[2]) Vgl. Körner, *Bull. de l'academie de Belgique* [2] XXIV, 155.

lassen will, direkt widerspricht; ich erwähne nur kurz, dass es sich bei Annahme der obigen Formeln für α-Dinitrophenol nicht leicht erklären lässt, wie sowohl Nitroanissaure als Dinitroanissäure durch Abspaltung von CO_2 beide dasselbe auch aus α-Dinitrophenol darstellbare Dinitroanisol geben können[1]).

Es soll daher zunächst meine Aufgabe sein, den beschriebenen Uebergang noch auf einem anderen Wege zu verwirklichen, wozu mir die Methode von Weith am geeignetsten scheint. Ich beabsichtige ferner, das Bromanisol aus Bromanissäure,[2]) welches nicht 1, 4 sein kann, in eine Methoxybenzoesäure überzuführen, um mich zu vergewissern, ob vielleicht im Laufe dieser Reaction eine Umlagerung eintritt. Bei hinreichendem Material beabsichtige ich endlich noch, das nichtflüchtige Nitrophenol direkt in ein Bioxybenzol überzuführen.

Beiläufig sei erwähnt, dass das durch Bromiren von Anisol erhaltene Bromanisol nach demselben Verfahren ebenfalls wesentlich Anissäure liefert, die jedoch nicht so rein und daher wahrscheinlich von einer isomeren Säure begleitet ist.

Ich habe mich der vorliegenden Aufgabe noch auf einem andern Wege zu nähern versucht. Bedenkt man, dass es nur ein Dinitrophenol mit 1, 4 Stellung der Nitrogruppen geben kann, so muss, wenn das einzig bekannte, aus α-Dinitrophenol darstellbare, Dinitrobenzol wirklich 1, 4 ist, das β-Dinitrophenol von Hübner und Schneider[3]) die Nitrogruppen offenbar in einer andern gegenseitigen Stellung enthalten und folglich ein anderes Dinitrobenzol geben. Ist dagegen Dinitrobenzol nicht 1, 4, so war die Möglichkeit vorhanden, obwohl gering, dass das β-Dinitrophenol dasselbe Dinitrobenzol lieferte wie α-Dinitrophenol, s. B. bei nachstehender Constitution der Dinitrophenole,



welche mit ihrer Bildungsweise vollständig in Einklang steht.

Die betreffende, in Gemeinschaft mit Hrn. stud. G. Rehs unternommene Untersuchung, deren Gang sich aus der Reihenfolge: β-Dinitrophenol — Dinitroanisol — Dinitroanilin — Dinitrobenzol ergiebt, ist noch nicht völlig zum Abschluss gelangt, da sich dem letzten Ueber-

[1]) Vgl. diese Ber. VI, 608.
[2]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 66, 311.
[3]) a. a. O.

gange Schwierigkeiten entgegen stellten; nur soviel lässt sich schon sagen, dass bei demselben in der That eine Substanz vom Schmelzpunkte des gewöhnlichen Dinitrobenzols erhalten worden ist. Bestätigt sich die Identität der aus beiden Dinitrophenolen erhaltenen Dinitrobenzole, so wäre dies allerdings ein vollgültiger Beweis gegen die 1, 4 Stellung des Dinitrobenzols.

Aus der erwähnten Untersuchung theile ich noch die Schmelzpunkte des β-Dinitroanisols und des β-Dinitroanilins mit: sie liegen bei resp. 116° und 138°.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 11. Januar 1874.

Nachschrift.

Wie ich aus den interessanten, in dem mir soeben zugehenden letzten Hefte der Berichte auf S. 1486 und 1542 enthaltenen Mittheilungen C. Wurster's ersehe, wird derselbe durch seine Untersuchungen über das flüssige Dibrombenzol zu denselben Schlussfolgerungen bezüglich des Dinitrobenzols geführt, zu welcher auch die im Vorstehenden beschriebene Ueberführung des nichtflüssigen Nitrophenols in Anissäure hindrängt. Wenn sonach die 1, 3 Stellung des Dinitrobenzols immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, so ist dies wohl ein Zeichen, dass der hiergegen von Wurster vermittelst des Chinons hergeleitete Beweis mit grosser Vorsicht aufzunehmen ist. Denn ganz abgesehen von der wohl noch discutirbaren Stellung des Chinons selbst und von seiner Bildung aus dem einen oder andern Phenylendiamin, welche mir noch nicht hinlänglich aufgeklärt erscheint, ist dasselbe nach den vorhandenen Angaben auch einerseits (von Körner) aus dem flüchtigen Nitrophenol, für welches alle Thatsachen die 1, 2 Stellung beweisen und andererseits aus dem Benzidin, welches nach den Untersuchungen von Hrn. G. Schultz die Parastellung besitzt, erhalten worden.

Diese Thatsachen scheinen mir nicht unerklärlich, vielmehr eine Umlagerung, wenn irgend eine solche vorkommt, gerade bei der Bildung des Chinons am ehesten möglich zu sein, da nur ein Chinon existirt und die mit der Bildung desselben, als des höchst oxydirten Biderivats, welches überhaupt ohne Zerfall des Benzolkernes gebildet werden kann, nothwendig verbundene Wärmeentwicklung nach einem bekannten Lehrsatze der Thermochemie seine Entstehung, auch aus ferner liegenden Substanzen, befördern muss, d. h. das durch die andere Stellung der Seitenketten bedingte Hinderniss vielleicht überwinden kann.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 17. Januar 1874.

13. C. Graebe: Ueber Synthese des Phenanthrens aus Toluol.

(Eingegangen am 12 Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre erhielt Berthelot neben anderen Produkten Anthracen. Unseren jetzigen Ansichten nach, müssen hierbei zwei Moleküle Toluol in der Art zusammentreten, dass jede der beiden Methylgruppen sich mit dem anderen Benzolkerne vereinigt, während sie gleichzeitig auch unter sich in Zusammenhang treten.

$$2\,C_6H_5 . CH_3 = C_6H_4 \begin{matrix} -\,-CH-\,- \\ | \\ -\,-CH-\,- \end{matrix} C_6H_4 + 6\,H$$

Es schien mir nun sehr wahrscheinlich, dass neben dieser Reaktion noch jene stattfindet, die Liebermann und ich früher der Anthracensynthese entsprechend angesehen hatten, dass also neben Anthracen auch Phenanthren gebildet werde.

$$2\,C_6H_5 . CH_3 = \begin{matrix} C_6H_4 - - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - - CH \end{matrix} + 6\,H$$

Ich habe deshalb die Versuche von Berthelot wiederholt und in Uebereinstimmung mit demselben bei der Rectifikation bei 300—360° ein halb festes, halb flüssiges Destillat erhalten. Anthracen liess sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich leicht in reinem Zustande daraus erhalten. In Betreff des Phenanthrens war es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass es bei der leichten Löslichkeit in den öligen Beimengungen und der sehr geringen Ausbeute des zwischen 300° bis 360° siedenden Antheils, sich rein würde isoliren lassen. Ich zog es deshalb vor, zur Prüfung auf diesen Kohlenwasserstoff direct die hochsiedende Fraction zu oxydiren und mit Hülfe von saurem, schwefligsaurem Natron das entstandene Phenanthrenchinon zu extrahiren. Dieses wurde in der That sofort mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die Analyse bestätigte die Identität mit dem früher von mir beschriebenen Phenanthrenchinon.

In Betreff der übrigen Produkte kann ich bisher nur im Allgemeinen die Angaben von Berthelot bestätigen. Derselbe[1]) zählt folgende auf:

1) Benzol,
2) Unverändertes Toluol,
3) Naphtalin,
4) Benzyl und Isomere,
5) Anthracen,
6) Chryseen, Benzerythren etc. etc.

[1]) Annales de chimie et de phys. IV, 12, 130.

Benzol erhielt ich in wesentlich geringerer Menge, was sich zum Theil dadurch erklärt, dass bei meinen Versuchen Diphenyl ziemlich reichlich auftrat.

Unverändertes Toluol bildete gleichfalls den wesentlichsten Theil des Destillats. Naphtalin habe ich dagegen nicht beobachten können; doch sind Berthelot's Angaben in Betreff dieses Kohlenwasserstoffs so bestimmt, dass ich beim Wiederholen der Versuche noch bestimmter auf dasselbe achten will. Das Hauptprodukt der Reaktion bestand wie bei Berthelot aus flüssigen, zwischen 270—280° siedenden Kohlenwasserstoffen, aus denen sich in der Kälte noch geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die sich als Diphenyl erwiesen. Nach Oxydationsversuchen bestehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem oder wahrscheinlicher zwei Ditolylen. Benzyltoluol konnte ich bisher nicht nachweisen. Ich beabsichtige, gelegentlich die Versuche in grösserem Maassstabe zu wiederholen, um die Frage, welche Ditolyle entstehen, genauer beantworten zu können.

---

14. C. Graebe: Ueber das Verhalten des Methyldiphenylamins gegen Hitze.

(Eingegangen am 12. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da das Diphenylamin beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Carbazol liefert, so war es nicht unwahrscheinlich, dass das Methyldiphenylamin unter denselben Umständen in ein methylirtes Carbazol übergehen würde. Ich habe jene Base deshalb durch eine stark glühende Glasröhre geleitet. Das erhaltene Produkt wurde rectificirt. Zuerst ging ziemlich reichlich Benzol über. Dann wurde ein Destillat erhalten, welches durch Salzsäure sich in Anilin und Cyanphenyl trennen liess. Zwischen 280—360° destillirte eine reichliche Menge krystallinisch erstarrender Verbindungen. Unter denselben konnte ich aber kein Methylcarbazol, welches ich inzwischen direct aus Carbazol dargestellt habe, auffinden. Das Gemenge bestand aus Carbazol und Diphenylamin. Ersteres wurde leicht rein erhalten und enthielt, wie die Analyse zeigte, kein Methylcarbazol beigemengt. Letzteres war schwieriger zu isoliren. Ich hielt es anfangs für Methylcarbazol, da ich den Schmelzpunkt bei 53° fand. Analysen der Base wie des salzsauren Salzes bewiesen aber die Identität mit Diphenylamin. Auch beobachtete ich bei Diphenylamin aus Anilin den Schmelpunkt bei 53°, während derselbe in den Lehrbüchern zu 45° angegeben ist. Neben Benzol, Anilin, Cyanphenyl, Diphenylamin und Carbazol trat noch in geringer Menge eine hochsiedende, gut krystallisirende Base auf, welche, wie es scheint, mit jener identisch ist, die auch beim Durchleiten des

Anilin durch eine glühende Röhre in geringer Menge entsteht. Ammoniak und Blausäure waren in vorgelegtem Wasser enthalten.

Eine Analyse der bei der Reaktion auftretenden Gase ergab, dass dieselben wesentlich aus Stickstoff, Grubengas und Wasserstoff bestehen und zwar ungefähr im Verhältniss 7 : 8 : 10.

Das Methyldiphenylamin erleidet demnach unter dem Einfluss der Hitze eine Zersetzung, die in erster Linie eine Elimination der Methylgruppe bewirkt. Ein Theil wird dadurch in Diphenylamin und bei gleichzeitiger Diphenylbildung innerhalb des Moleküls in Carbazol verwandelt. Ein zweiter, etwa eben so grosser Theil, liefert in Folge einer tiefer eingreifenden Spaltung Benzol, Anilin und Cyanphenyl.

Der Kohlenstoff der Methylgruppe entweicht zum Theil als Grubengas, zum Theil bildet er wohl die glänzende Kohle, die sich in der Röhre ausscheidet. Ob er im Cyanphenyl noch enthalten ist, lässt sich nicht entscheiden, da nach Hofmann's Versuchen aus Anilin unter denselben Umständen auch Cyanphenyl entsteht. Die reichliche Ausbeute an Cyanphenyl scheint mir aber dafür zu sprechen, dass das Methyldiphenylamin direct in Cyanphenyl, Benzol und freien Wasserstoff zerfällt.

---

15. C. Graebe: Ueber Diphenylensulfid und Diphenylendisulfid.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Diphenylensulfid.

Um im Anschluss an die Synthese des Carbazols und Phenanthrens sowie an die vorhergehenden Versuche die Diphenylbildung innerhalb eines Moleküls weiter zu verfolgen, habe ich auch das Verhalten des Schwefelphenyls mit in den Kreis der Untersuchung gezogen. Stenhouse hat dasselbe schon vor einigen Jahren zum Gegenstand einer Mittheilung gemacht[1]). Er beobachtete hierbei die Bildung eines bei 94° schmelzenden und in Nadeln krystallisirenden Körpers, den er als Paraphenylsulfid bezeichnet, indem er für denselben zu der Formel des Phenylsulfids gelangte und annimmt, dass dieses unter dem Einfluss der Hitze in eine isomere Verbindung übergehe. Mit dem Gesammtresultat unserer Kenntnisse der aromatischen Verbindungen ist aber die Existenz zweier isomerer Phenylsulfide nicht in Einklang zu bringen und deshalb von vornherein wenig wahrscheinlich. Eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_{10}S$ lässt sich zwar noch in anderer Weise betrachten, man könnte sie als ein Sulfhydrat des Diphenyls, $C_{12}H_9SH$, ansehen. Hiermit stimmt aber das Verhalten gegen Oxydationsmittel nicht überein. Aus diesem

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. 156, 332

Grunde, wie in Folge der Erfahrungen bei der Synthese von Carbazol und Phenanthren schien es mir wahrscheinlicher, dass die von Stenhouse erhaltene Verbindung nicht der Formel $C_{12}H_{10}S$ entsprechend zusammengesetzt sei, sondern zwei Atome Wasserstoff weniger enthalte. Die Analysen, welche Stenhouse mitgetheilt hat, entsprechen zwar besser der wasserstoffreicheren Formel, doch enthalten sowohl die des Paraphenylsulfids, wie die des daraus erhaltenen Parasulfobenzins ausnahmslos etwas weniger Wasserstoff, wie berechnet, was mich in meiner Vermuthung bestärkte. Ich habe den Versuch von Stenhouse wiederholt, nur mit dem Unterschied, dass ich an Stelle der eisernen, mit Nägeln gefüllten Röhre eine Verbrennungsröhre benutzte. Das Produkt wurde destillirt und die fest werdenden Antheile aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt neben einer hochschmelzenden Verbindung einen in Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 97° schmolz, während Stenhouse 94° beobachtete. Für die Identität spricht aber, dass derselbe, genau wie Stenhouse beschreibt, durch Oxydation eine Verbindung liefert, die bei 230° schmilzt. Meine Analysen führen nun in der That zur Formel $C_{12}H_8S$.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}S$	$C_{12}H_8S$.	Gefunden.	
C	77.41	78.26	77.95	77.63
H	5.38	4.35	4.50	4.40.

Stenhouse fand

C	77.13	77.73
H	5.19	5.15.

Ich glaube hiernach schon jetzt, ehe weitere Versuche vorliegen, den von Stenhouse als Paraphenylsulfid beschriebenen Körper als Diphenylensulfid, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle S$, bezeichnen zu dürfen. Er würde demnach dem Diphenylenoxyd, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle O$,[1]) entsprechen.

Die durch Oxydation daraus erhaltene Verbindung, welche Stenhouse als Parasulfobenzin bezeichnet, wäre gleichfalls ein Diphenylderivat, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle SO_2$, welches sich wahrscheinlich direct aus Sulfobenzid wird darstellen lassen.

II. Diphenylendisulfid.

Bei Versuchen, Phenylsulfid nach der Methode von Kekule und Szuch[2]), durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol dar-

[1]) Hoffmeister, Annalen der Chemie u. Pharm. 159, 191.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1867.

zustellen, erhielt ich in ziemlich reicher Menge die von diesen Chemikern erwähnten, aber nicht näher untersuchten Krystalle. Da eine weitere Mittheilung über dieselben nicht erschienen ist, habe ich dieselben der Analyse unterworfen. Aus derselben geht hervor, dass diese Verbindung wahrscheinlich mit der vorhergehenden in näherer Beziehung steht; ich führe deshalb die von mir erhaltenen Resultate hier an. Bei der Rectification des durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol erhaltenen Produkts geht zuletzt eine krystallinisch erstarrende Substanz über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol ist dieselbe leicht rein zu erhalten. Sie schmilzt bei 153°, siedet ungefähr bei 360°. In kaltem Alkohol löst sie sich sehr wenig, leichter in heissem. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe. Sie ist demnach mit dem Phenylensulfid von Stenhouse[1]) identisch. Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_8S_2$.

Versuche, die ich angefangen habe, werden wohl entscheiden, ob obige Verbindung ein Diphenylderivat, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>S_2$, ist, oder ob ihr die Formel $S<\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}>S$ zukommt. Die erstere scheint mir die grössere Wahrscheinlichkeit zu haben.

Universitätslaboratorium zu Königsberg, 10. Januar 1874.

---

16. G. Schultz: Ueber Derivate des Diphenyls.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die leichte Ueberführung des Bromdiphenyls in Parabrombenzoësäure und der Diphenylcarbonsäure (Paraphenylbenzoesäure) in Terephtalsäure[2]) haben mich veranlasst bei dem weiteren Studium der Diphenylderivate mein Augenmerk hauptsächlich auf die Stellung der in das Diphenyl eingetretenen Elemente oder Atomgruppen zu richten, und bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gekommen.

Nitrodiphenyl $C_{12}H_9NO_2$.

Das bis dahin unbekannte Nitrodiphenyl entsteht beim Behandeln von Diphenyl mit einem Ueberschuss von conc. Salpetersäure in der Kälte oder mit der berechneten Menge in Eisessig beim Erwärmen.

Man kann es auch aus dem von Fittig dargestellten Amidonitrodiphenyl erhalten, wenn man dieses in die Diazoverbindung überführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt.

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. 149, 252.
[2]) Diese Berichte 1872, 682, und 1873, 417.

Es ist unlöslich in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus den Lösungen desselben in Nadeln, die bei 113° schmelzen und bei 340° unzersetzt sieden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert es Paranitrobenzoësäure. Es ist demnach Paranitrodiphenyl.

Amidodiphenyl $C_{12}H_9NH_2$.

Bei der Reduction des Paranitrodiphenyls mit Zinn und Salzsäure entsteht Amidodiphenyl, das bei 49—50° schmelzende Blättchen bildet, welche sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol lösen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Das Amidodiphenyl zeigt in seinen Eigenschaften demnach eine grosse Uebereinstimmung mit dem von Hofmann beschriebenen Xenylamin, so dass mir die Identität beider Verbindungen wahrscheinlich ist und Kekulés Auffassung des Xenylamins als Diphenylderivat hierdurch eine Bestätigung erhält.

Diphenylmonosulfosäure, Diphenylphenol und Chlordiphenyl.

Die Diphenylmonosulfosäure und das Diphenylphenol sind durch die Arbeiten von Engelhardt und Latschinoff bekannt. Um die Stellung derselben zu ermitteln, habe ich das Diphenylphenol mit Fünffachchlorphosphor in Chlordiphenyl übergeführt. Dieses hat in seinen physikalischen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Bromdiphenyl. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75°. Bei der Oxydation liefert es Parachlorbenzoësäure, demnach sind sowohl dieses Chlordiphenyl, als die Sulfosäure und das Phenol Paraverbindungen.

Die jetzt bekannten Monosubstitutionsprodukte des Diphenyls (mit Ausnahme der von Fittig aus dem Phenanthren erhaltenen Diphenylcarbonsäure) gehören mithin alle der Parareihe an. Es sind dieses folgende:

1) Bromdiphenyl aus Diphenyl direkt dargestellt.
2) Nitrodiphenyl - - - -
3) Amidodiphenyl aus dem vorhergehenden.
4) Diphenylsulfosäure direkt aus Diphenyl.
5) Diphenylphenol aus der vorigen.
6) Chlordiphenyl - - -
7) Diphenylbenzol aus Benzol.
8) Diphenylcarbonsäure aus dem Diphenylbenzol.

Ueber die Constitution der Disubstitutionsprodukte des Diphenyls kann ich bis jetzt Folgendes angeben.

Das von Fittig erhaltene Dinitrodiphenyl wird bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig nicht angegriffen. Verwandelt man jedoch

eine Nitrogruppe durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in die Amidogruppe, so liefert das so entstandene Amidonitrodiphenyl bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure. Demnach nimmt die Nitrogruppe, die bei der Reduktion nicht angegriffen wird zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne die Parastellung ein; ferner ist hierdurch bewiesen, dass die zweite Nitrogruppe im Dinitrodiphenyl, wie die Amidogruppe im Amidonitrodiphenyl sich im andern Kerne befinden.

Um die Stellung der zweiten Nitro- resp. der Amidogruppe festzustellen, habe ich das Amidonitrodiphenyl durch die Diazoverbindung in das bis dahin unbekannte Bromnitrodiphenyl verwandelt und dieses der Oxydation unterworfen.

Das Bromnitrodiphenyl $C_{12}H_8.Br.NO_2$ ist unlöslich in Wasser, fast nicht in kaltem, schwierig in kochendem Alkohol löslich; das beste Lösungsmittel ist Toluol, aus dessen heisser Lösung es in schönen, farblosen, nadelförmigen Krystalle krystallisirt, die bei 173° schmelzen und über 360° unzersetzt flüchtig sind. Es liefert bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure Parabrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure.

Dasselbe Bromnitrodiphenyl entsteht beim Nitriren von Bromdiphenyl neben einer bei 65° schmelzenden und bei ungefähr 360° siedenden wahrscheinlich isomeren Verbindung.

Durch die Ueberführung des Amidonitrodiphenyls einerseits in Paranitrobenzoësäure, anderseits in Parabrombenzoësäure ist bewiesen, dass sowohl die Nitrogruppe, als auch die Amidogruppe zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne die Parastellung einnehmen, es ist Paranitroparaamidodiphenyl. — Hiernach ist das Dinitrodiphenyl Diparanitrodiphenyl. —

Das Amidonitrodiphenyl giebt beim Reduciren mit H_2S Diamidodiphenyl, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit Benzidin übereinstimmt. Es folgt nun, dass auch die Amidogruppen im Benzidin die Parastellung einnehmen müssen, es ist also Diparaamidodiphenyl.

Um die Identität des Diparaamidodiphenyls mit Benzidin noch sicherer zu constatiren, habe ich das Letztere in Dibromdiphenyl übergeführt und kann die Griess'sche Angabe bestätigen, dass es mit dem von Fittig aus dem Diphenyl direkt erhaltenen Dibromdiphenyl (Schmelzp. 164°) identisch ist. Nach einer früheren Angabe von mir liefert das Dibromdiphenyl aus Diphenyl bei der Oxydation Parabrombenzoësäure. Dieselbe Säure entsteht nun auch aus dem aus Benzidin erhaltenen Dibromdiphenyl.

Es ist nun nach dem Obigen die Constitution folgender Disubstitutionsprodukte als Diparaverbindungen aufgeklärt:

1) Dibromdiphenyl aus Diphenyl direkt und Benzidin.

2) Dichlordiphenyl aus Benzidin.

3) Dioxydiphenyl aus Benzidin.
4) Bromnitrodiphenyl (Schmelzp. 173°) aus Bromdiphenyl und Nitroamidodiphenyl.
5) Dinitrodiphenyl aus Diphenyl direkt.
6) Nitroamidodiphenyl aus dem Vorigen.
7) Diamidodiphenyl (Benzidin) aus dem Vorigen und aus Hydrazobenzol.

Die analytischen Belege sowie die Details der Versuche werde ich in Kurzem in den Annalen der Chemie und Pharmacie mittheilen.

Es schien mir nun ferner interessant die Constitution der Isomeren zu erforschen. Bei der Untersuchung des von Fittig erhaltenen Isodinitrodiphenyls (Schmelzp. 98° 5) bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gekommen.

Durch Reduktion des Isodinitrodiphenyls mit H_2S habe ich einen Körper erhalten, der aus Alkohol in kurzen rothen Prismen krystallisirt, die bei 92—98° schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_8NO_2NH_2$, das salzsaure Salz hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_8NO_2NH_2 . HCl$. Es ist demnach ein isomeres Amidonitrodiphenyl, und ich, will es, bis es mir gelungen ist, seine Constitution festzustellen, Isoamidonitrodiphenyl nennen.

Ausser im Schmelzpunkte unterscheidet sich das Isoamidonitrodiphenyl wesentlich von dem Paraamidoparanitrodiphenyl dadurch, dass es mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, schönen, weissen Nadeln, welche bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können und erst beim Auswaschen mit viel Wasser die Säure verlieren.

Universitätslaboratorium, Königsberg, den 10. Januar 1874.

---

17. Fr. Jenssen: Ueber die Derivate der Paranitrotoluolsulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Auf Wunsch des Herrn Prof. Limpricht habe ich in Anschluss an die Arbeiten über die Sulfosäuren der Toluidine und Nitrotoluole die Untersuchung der bereits von Beilstein und Kuhlberg[1]) dargestellten Sulfosäure des Paranitrotoluols übernommen und sage demselben für die mir gewährte Unterstützung meinen besten Dank.

Das Paranitrotoluol (Schmelzp. 54) habe ich mir zum grössten Theil nach der Methode von Rosenstiehl[2]) bereitet.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 155, 23.
[2]) Annal. de Chim. et de Phys. 1872, 27, 433.

Die Paranitrotoluolsulfosäure $C_7 H_6 NO_2 SHO_3 + 2\frac{1}{2} H_2 O$ krystallisirt aus Wasser in gelben, schön ausgebildeten Prismen oder Säulen, sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen wird sie bei 130° weich und schmilzt bei 133.5; sie verliert alles Krystallwasser bei 125°.

Das Barium-Salz $(C_7 H_6 NO_2 SO_3)_2 Ba + 3 H_2 O$, von Beilstein und Kuhlberg[1]) bereits ausführlich beschrieben, verliert nach meinen Analysen nur $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser über Schwefelsäure oder bis 120°, das letzte halbe Molekül erst bis 190°.

Das Blei-Salz $(C_7 H_6 NO_2 SO_3)_2 Pb + 3 H_2 O$ krystallisirt in langen Nadeln.

Das Kalium- und Ammonium-Salz krystallisirt ohne Krystallwasser in dünnen glänzenden Nadeln.

Das Nitrotoluolsulfochlorid schmilzt bei 43—45° und krystallisirt in rhombischen Tafeln.

Das Nitrotoluolsulfamid schmilzt bei 186° und krystallisirt in langen, spröden Nadeln.

Die Paraamidotoluolsulfosäure $C_7 H_6 NH_2 SHO_3 + H_2 O$ krystallisirt in schön ausgebildeten Rhomboëdern und ist schwer in Wasser löslich.

Das Barium-Salz $(C_7 H_6 NH_2 SO_3)_2 Ba + H_2 O$ ist leicht löslich und krystallisirt schwierig in kleinen Blättchen.

Mit KHO geschmolzen liefert die Säure kein Toluidin.

Diese Säure ist identisch mit der von Buff[2]) beschriebenen rhomboëdrischen Amidotoluylensulfosäure.

Mit Brom liefert sie, auch wenn man grossen Ueberschuss desselben anwendet, nur Monobromamidotoluolsulfosäure

$$C_7 H_5 NH_2 Br SHO_3;$$

dieselbe ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in langen Nadeln.

Das Barium-Salz $(C_7 H_5 BrNH_2 SO_3)_2 Ba + 7 H_2 O$ krystallisirt aus Wasser in derben Säulen, aus Alkohol in schönen Nadeln.

Das Silber-Salz ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich in weissen langen Nadeln aus.

Das Kalium-Salz $C_7 H_5 BrNH_2 SO_3 K + H_2 O$ krystallisirt in derben Prismen.

Beim Schmelzen mit KHO liefert sie ebenfalls kein Bromtoluidin.

Aus der Diazoverbindung, die ich nach Ascher[3]) gewonnen habe, sind nach der Griess'schen Methode die Toluolsulfosäure, Kresolsulfosäure, Brom- und Chlortoluolsulfosäure dargestellt.

---

[1]) Obige Abhandlung.
[2]) Diese Berichte III, 797.
[3]) Diese Berichte IV, 650.

Die Toluolsulfosäure, erhalten durch Kochen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck, habe ich als nicht krystallisirenden Syrup, sehr selten mit einigen Blättchen durchsetzt, erhalten.

Das Barium-Salz $(C_7 H_7 SO_3)_2 Ba + H_2 O$ krystallisirt in kleinen, glänzenden Tafeln und ist leicht löslich.

Das Blei-Salz $(C_7 H_7 SO_3)_2 Pb + 4 H_2 O$ krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Das Amid schmilzt bei 155°, das Chlorid ist flüssig.

Die Säure ist identisch mit der von Wolkow[1]), Hübner, Terry und Post[2]) beschriebenen Orthotoluolsulfosäure.

Die Kressolsulfosäure $C_7 H_6 HOSHO_3 + 5 H_2 O$ krystallisirt in langen weissen Nadeln, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 98,5°, wasserfrei bei 187—188°.

Die Salze krystallisiren nicht, und geben das Barium- und Blei-Salz mit Barythydrat, resp. essigsaurem Blei keine Niederschläge.

Diese Säure ist somit mit der von Malyscheff[3]), Engelhardt und Latschinoff[4]) dargestellten Kressolsulfosäure nicht identisch.

Die Bromtoluolsulfosäure krystallisirt in weissen Nadeln.

Das Barium-Salz $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba + H_2 O$ krystallisirt in kleinen Blättchen, das Blei-Salz $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb + 3 H_2 O$ in schönen verwachsenen Nadeln.

Das Chlorid schmilzt bei 30—35°, das Amid bei 167—168°.

Diese Säure ist identisch mit der β-Parabromtoluolsulfosäure von Hübner und Post[5]) und Hübner und Retschy[6]).

Die Chlortoluolsulfosäure scheint ebenfalls zu krystallisiren.

Das Barium-Salz $(C_7 H_6 Cl SO_3)_2 Ba + H_2 O$ krystallisirt in kleinen Blättchen.

Diese Säure ist somit identisch mit der von Hübner und Majert[7]) beschriebenen β-Parachlortoluolsulfosäure.

Berlin, den 12. Januar 1874.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 825.
[2]) Ibid. 182, 800.
[3]) Ibid. 1869, 212.
[4]) Ibid, 1869, 618.
[5]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 890.
[6]) Ibid. 1871, 621.
[7]) Diese Ber. VI, 793.

18. Theodor Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Januar.)

Nicht um meinen im vorigen Jahrgang dieser Berichte (S. 368 und 400) niedergelegten Bemerkungen wesentlich neue Thatsachen hinzuzufügen, sondern einerseits wegen einiger mir gemachten Einwände, andererseits um das Material möglichst kurz und präcise bei einander darzubieten, habe ich diesen kleinen Aufsatz niedergeschrieben. Er sollte eigentlich liegen bleiben bis zur Ausführung gewisser Versuche mit dem Dinitrotoluol. Da dieselben aber wegen Ueberhäufung mit anderen Arbeiten augenblicklich sehr langsam voranschreiten, glaubte ich nicht bis zu deren Vollendung warten zu dürfen.

Bei einer Besprechung der Frage, wie möglichst einfach der direkte Nachweis zu liefern sei, dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobenzol dieselbe (wie ich glaube) oder verschiedene Stellung wie im Dinitrotoluol (wie die meisten Chemiker glauben) einnehmen, entschied sich Hr. Prof. V. Meyer gelegentlich der Wiesbadener Naturforscher-Versammlung für den folgenden Weg: Ueberführung des Dinitrotoluols in die betreffende Dinitrobenzoësäure, welche Tiemann und Judson bereits darstellten (diese Ber. III. 223), in Diamidobenzoësäure und Diamidobenzol. Diese Versuche beabsichtige ich auszuführen; mögen sich aber andere Chemiker in Anbetracht der Wichtigkeit der zu entscheidenden Frage nicht abhalten lassen, inzwischen denselben Gegenstand zu bearbeiten.

Die gegenwärtig üblichen Constitutions-Formeln der Phtalsäuren und Oxybenzoësäuren vorausgesetzt, lässt sich für andere disubstituirte Benzole, namentlich die Oxyphenole, Folgendes behaupten und durch gute Beweise erhärten:

I.

Das Brenzcatechin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ein 1, 2 Benzolderivat.

1. Wird Nitranissäure in Nitroparamidobenzoësäure übergeführt, so kann daraus einerseits 1, 3 Nitrobenzoësäure, andererseits Diamidobenzol von 99° Schm. erhalten werden (Salkowski, diese Ber. V, 722). Letzteres ist daher ein 1, 2 Körper.

2. Dasselbe Diamidobenzol wird aus dem bei 38° schmelzenden Nitrobrombenzol nach Ueberführung in das entsprechende Nitranilin gewonnen (Zincke und Sintenis, diese Ber. VI, 123.)

3. Dieses 1, 2 Nitrobrombenzol giebt beim Erhitzen mit Kali flüchtiges Nitrophenol von 45° Schm. (Walker und Zincke, diese Ber. V, 116).

4. Nitrophenol von 45° Schm. wurde in flüchtiges Chlorphenol (Siedep. 175°) und Brenzcatechin übergeführt (Faust, diese Ber. VI, 133; Petersen, ebendas. VI, 368). Beide sind daher 1,2 Derivate des Benzols.

An dieser Stelle verdient noch folgende Schlussfolgerung angereiht zu werden. Faust und Saame's Dinitrochlorphenol von 111° Schm., aus flüchtigem Chlorphenol und flüchtigem Nitrophenol dargestellt (Faust, Armstrong) enthält Cl und NO_2 bei 2 und 6, ferner Pikrinsäure, durch Chloreinwirkung zum grösseren Theil in dasselbe Dinitrochlorphenol überführbar (Petersen, diese Ber. VI. 369), zwei Nitrogruppen ebenfalls bei 2 und 6 (OH immer bei 1 gedacht).

II.

Das Hydrochinon und das gewöhnliche Chinon sind mit grosser Wahrscheinlichkeit 1,4 Derivate des Benzols.

1. Aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol hat v. Richter durch Amidiren, Azotiren und Behandeln mit Brom Dibrombenzol von 89° Schm. erhalten, welches nach V. Meyer Terephtalsäure liefert (diese Ber. IV, 460).

2. Das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol entsteht nach Griess aber auch aus Nitranilin von 146° Schm., welches nach Hofmann leicht und reichlich Chinon liefert.

3. Dasselbe Nitrobrombenzol verwandelt sich bei Einwirkung von Aetzkali in nicht flüchtiges Nitrophenol von 110° Schm. (v. Richter, diese Ber. IV, 460), welches Körner in Amidophenol überführte und daraus viel Chinon erhielt.

4. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass festes 1,4 Dibrombenzol (Schm. 89°) und bei 53° schmelzendes Dichlorbenzol, Nitrobrombenzol von 125° Schm. und Nitrochlorbenzol von 84° Schm. dieselbe 1,4 Lagerung besitzen [1]). Aus Letzterem haben Beilstein und Kuhlberg bei 41° schmelzendes Chlorphenol gewonnen (diese Ber. V. 478), welches mit dem bei 110° schmelzenden, nicht flüchtigen Nitrophenol correspondirt (Schmitt, diese Ber. I, 67), dessen

[1]) Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass Bromverbindungen höher zu schmelzen pflegen, als gleichgelagerte Chlorverbindungen. Hier ein Beispiel:

Nitrobrombenzole Schm.	88°	56°	125°
Nitrochlorbenzole -	flüssig	46°	84°

Nitroverbindungen schmelzen ganz gewöhnlich höher als die correspondirenden Brom- und Chlorverbindungen, z. B.

Dinitrobenzol Schm. 87°	Nitrobrombenzol aus Dinitrobenzol Schm. 56°	Nitrochlorbenzol aus Dinitrobenzol Schm. 46°.

1,4 Dibrombenzol schmilzt höher als Dinitrobenzol, nämlich bei 89°, was für mich als ein Beweis ihrer verschiedenen Lagerung gilt. Das 1,4 Dinitrobenzol, noch unbekannt, wird vermuthlich höher als bei 100° schmelzen.

1, 4 Stellung und Zugehörigkeit in die Chinonreihe soeben abgeleitet wurde.

Aus dem bei 53° schmelzenden Dichlorbenzol erhielten Engelhardt und Latschinoff nach Darstellung des Jungfleisch'chen Dinitrodichlorbenzols (welches beim Behandeln mit Alkalien ein Cl gegen OH austauscht) das Dubois'sche Dinitrochlorphenol von 81° Schm., welches ich ebenfalls durch Einführung von Cl gegen NO_2 aus Pikrinsäure erhalten habe, eine Beobachtung, welche inzwischen von Armstrong bestätigt worden ist. Diese Thatsachen, mit den oben unter I, 4 aufgeführten verglichen, führen unmittelbar zu dem Schluss, dass in dem Dubois'schen Körper, OH bei 1 gedacht, Cl bei 4 und die beiden Nitrogruppen bei 2 und 6 stehen, dass ferner in der Pikrinsäure die drei Nitrogruppen bei 2, 4 und 6 zu suchen sind.

Dieser letztere Beweis kann noch auf eine andere Weise leicht geführt werden. Aus Nitranissäure (OCH_3 bei 1, NO_2 bei 2, CO_2H bei 4 s. o.) erhielt Salkowski bei Einwirkung von Salpetersäure Dinitranisol (CO_2H wird durch NO_2 ersetzt) und Dinitranilin von 175° Schmp. (OCH_3 durch NH_2 ersetzt). Dasselbe Dinitranilin bildet sich aber nach Clemm aus dem bei 72° schmelzenden Dinitrobrombenzol und dem bei 50° schmelzenden correspondirenden Dinitrochlorbenzol, welche beide wiederum durch Austausch von OH gegen Br und Cl in α-Dinitrophenol (Schm. 114°), also 1, 2, 4, übergehen, woraus Armstrong durch Chloreinführung Faust und Saame's Dinitrochlorphenol darstellte (s. Weiteres in meiner ersten Abhandlung S. 372).

5. Neues Material für meine Ansicht brachten unlängst Kekulé und Fleischer bei, nach deren Beobachtungen (diese Ber. VI, 1087) Thymol[1]) dasselbe Thymochinon oder Thymoïl liefert wie Carvacrol, wonach, will man allen Chinonen eine ähnliche Constitution zuertheilen, die 1, 3 Stellung des Hydrochinons ausgeschlossen wäre.

6. Auch mit dem Anthrachinon zeigt das Benzochinon gewisse Analogien, beide liefern z. B. gefärbte Hydroverbindungen.

III.

Aus I. und II. ergiebt sich unmittelbar der weitere Schluss: Resorcin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ein 1, 3 Derivat des Benzols.

---

[1]) Nach Engelhardt und Latschinoff liefern die gewöhnlichen 1, 4 Toluolsulfonsäure (α) und die 1, 2 Toluolsulfonsäure (β) entsprechende Kresole, welche nach Buff im Steinkohlentheer vorkommen. Thymol giebt nach denselben Chemikern γ Kresol, welches dann wohl 1, 3 ist.

Nach Graebe und Borgmann wird aus Steinkohlentheerkresol dem Trichlorchinon entsprechendes Trichlortoluchinon erzeugt. Es wäre interessant die drei reinen Kresole darauf zu untersuchen.

Nachdem Walker und Zincke gezeigt, dass Dinitrobrombenzol von 72° Schm. ebensowohl aus dem bei 38° schmelzenden, als auch aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol durch weiteres Nitriren entsteht (diese Ber. V, 117), haben Zincke und Sintenis dasselbe Dinitrobrombenzol in jenes Phenylendiamin von 64° Schm. übergeführt, welches aus Dinitrobenzol entsteht (diese Ber. V, 791). Dinitrobenzol liefert nun nach Körner regelrecht Resorcin.

Aus Dinitranilin von 175° Schm. (aus Dinitroacetanilid) haben Rudnew und ebenso Salkowski gleichfalls gewöhnliches Dinitrobenzol erhalten. Zincke und Sintenis sagen daher mit Recht (diese Ber. VI, 123), dass, wenn Dinitrobenzol 1, 4 constituirt, Nitrobrombenzol von 125° Schm. nicht dieselbe Stellung haben könne.

Ich habe das letztere soeben als 1, 4 Körper charakterisirt, ersteres und Resorcin können nur 1, 3 Körper sein.

Zincke und Sintenis sagen ferner (diese Ber. V, 794) wörtlich: „Ganz unabhängig von allen Ortsbestimmungen ergaben unsere Versuche, dass die beiden Nitrogruppen im Dinitrobrombenzol den beiden Nitrogruppen im Dinitrobenzol entsprachen, mit anderen Worten, dass der successive Eintritt der Nitrogruppen in das Brombenzol in derselben Weise erfolgt, wie der Eintritt in das Benzol selbst.“ Ich habe entwickelt, dass Dinitrobrombenzol $\overset{Br}{1}\ \overset{NO_2}{2}\ \overset{NO_2}{4}$ gelagert ist; so ist bekanntlich auch die NO_2-Stellung im Dinitrotoluol und wie wir soeben sahen, auch im Dinitrobenzol. Ich stellte daher alle drei in meiner früheren Abhandlung in Parallele und sagte, dass, wenn Benzol zweimal nitrirt wird, die beiden Nitrogruppen sich ebenso zu einander stellen, wie im Toluol und Brombenzol.

Faust nimmt, wie ich, das bei 41° schmelzende Chlorphenol und das bei 110° schmelzende Nitrophenol als 1, 4 Körper an, aber ebenso auch Resorcin (diese Ber. VI, 1023). Beides kann nicht gleichzeitig zutreffen.

Das von Baehr-Predari und mir früher untersuchte Chlorphenol lieferte in der Kalischmelze Hydrochinon und Resorcin, während Faust aus seinem Präparat nur Resorcin erhalten haben will. Ich bestätige hier unsere früheren Versuche, sowie meine Bemerkungen S. 375 im vorigen Jahrgang dieser Berichte. Hydrochinonausbeuten aus Kalischmelzen sind in der Regel nicht reichlich und das beste Material zur Erzeugung von Hydrochinon ist wohl immer noch die Chinasäure. Resorcin ist beständiger, Ausbeuten aus Kalischmelzen stehen aber auch hier gewöhnlich weit hinter der Theorie zurück. Auf nassem Wege bewirkte Uebergänge sind im Allgemeinen vollständiger, also auch beweisender, als jene, die auf dem Schmelzwege erzielt werden.

Nach Versuchen von Garrick, welche Brunner bestätigte, erzeugt Benzoldisulfonsäure mit Cyankalium Terephtalsäure, ebenso verhält sich nach Irelan gewöhnliche Brombenzolsulfonsäure, nach Meyer u. Ador auch Brombenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure; andererseits wissen wir, dass Benzoldisulfonsäure (Garrick), Chlorbenzolsulfonsäure (Oppenheim und Vogt) und Brombenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure (Meyer und Ador) mit Aetzkali Resorcin liefern. Ich halte die letzteren Bildungen für normal, die Cyankaliumreaction aber nicht für beweisend. Einmal sind die Ausbeuten klein, sodann entstehen viel Nebenprodukte, z. B. Benzonitril bei der Disulfonsäure.

Wenn ich weiter daran erinnere, dass Woelz (Ann. Chem. Pharm. 168, 88) aus der zweiten Garrick'schen Brombenzolsulfonsäure ebensowohl Resorcin und Terephtalsäure erhielt, wie Garrick aus der isomeren Couper'schen Säure, — dass nach Meyer und Ador bei Oxydation der Sulfanilsäure mit Chromsäure viel Chinon, dagegen aus der entsprechenden Brombenzolsulfonsäure mit Aetzkali Resorcin gebildet wird (diese Ber. IV, 5) — wenn ich endlich nochmals auf die eigenthümlichen Resultate hinweise, welche v. Richter bei der Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Benzole erzielte, so glaube ich genugsam bekräftigt zu haben, dass Schmelzversuche mit Aetzkali oder Cyankalium nicht immer so normal verlaufen, als Ueberführungen auf nassem Wege.

Es sei mir gestattet, noch Folgendes hier anzuschliessen. Ich habe in meiner früheren Abhandlung die Phenolparasulfonsäure als 1, 3 Körper, das daraus vermittelst Phosphorpentachlorid leicht zu erhaltende Chlorphenol (Schm. 41°) und Dichlorbenzol (Schm. 53°) als 1, 4 Körper aufgeführt und beharre dabei. Nach Kekulé und Barbaglia (diese Ber. V, 875 und VI, 943) werden bei dieser Einwirkung SO_2, SO_2Cl_2, HCl, C_6H_5ClO, $C_6H_4Cl_2$, $POCl_3$ und $POCl_2.OC_6H_4Cl$ erzeugt.

Ich denke mir nun, dass die Reaction nach der Gleichung

$$C_6H_4.OH.SO_3H + PCl_5 = C_6H_5.OH + SO_2Cl_2 + POCl_3$$

eingeleitet wird, dass dann unmittelbar, wie Dubois zeigte, folgende Umsetzung stattfindet:

$$C_6H_5.OH + SO_2Cl_2 = C_6H_4Cl.OH + SO_2 + HCl,$$

die weiteren Reactionen aber ganz nach der Kekulé'schen Auffassung verlaufen, also:

$$C_6H_5ClO + PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + POCl_3 + HCl$$
$$C_6H_5ClO + POCl_3 = POCl_2(O.C_6H_4Cl) + HCl$$
$$POCl_2(O.C_6H_4Cl) + PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + 2POCl_3.$$

Bezüglich einiger mir von Salkowski gemachten Einwände (diese Ber. VI, 608) bemerke ich noch, dass ich meine früheren Ansichten nicht aufgegeben habe und für wünschenswerth erachte, dass die Versuche mit Dinitranissäure und Salpetersäure in grösserem Maasstabe wiederholt werden.

Giebt das bei 140° schmelzende Diamidobenzol oder das diesem entsprechende, bei 146° schmelzende Nitranilin oder das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol, welche nicht in die Resorcinreihe gehören, Paraoxybenzoësäure (wie ich glaube) — oder kann Dinitrobrombenzol (Schm. 72°) in Dinitrotoluol (Schm. 71°) verwandelt werden, so müssen meine Thesen noch mehr bekräftigt erscheinen.

Frankfurt a. M., 9. Januar 1874.

Nachschrift.

Im Begriff, diese Abhandlung der Post zu übergeben, empfange ich ein Schreiben von Herrn C. Wurster in Zürich vom gestrigen Datum folgenden Inhalts:

„Wie mir Hr. Professor Weith mittheilte, sind Sie damit einverstanden, mir die Ueberführung des Dinitrotoluols resp. der Dinitrobenzoësäure in Phenylendiamin zu überlassen. Ich bin im Gange der Arbeit schon ziemlich vorgeschritten; nur ist die Darstellung der Dinitrobenzoësäure mit grosser Mühe und Gefahr verbunden, da, wenn man unter Druck arbeitet, die meisten Röhren zerspringen. Auch die Diamidobenzoësäure ist nicht sehr angenehmer Natur, da dieselbe in Wasser und verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich ist, sich also nicht leicht isoliren lässt.

Wie Ihnen Hr. Professor Weith vielleicht schon angedeutet hat, bin ich bei meinen Untersuchungen über Dibrombenzole zu ganz interessanten Resultaten gelangt, welche vollständig mit Ihren Ansichten übereinstimmen; ich will Sie hier mit der Aufzählung derselben nicht belästigen, jedenfalls aber ist Dinitrobenzol 1, 3, und bin ich überzeugt, dass ich aus Dinitrotoluol das gewöhnliche Nitranilin erhalten werde."

Dieser Brief hat mir grosse Freude bereitet. Haltlose Einwände gegen meine Thesen werden mir wohl fernerhin nicht mehr vorkommen.

Frankfurt a. M., 10. Januar 1874.

---

19. A. Faust und J. Homeyer: Ueber Eucalyptol.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte Cloez[1]) eine Untersuchung über Eucalyptol, dem Hauptbestandtheile des ätherischen Oeles von *Eucalyptus globulus*. Cloez hat zu dessen Darstellung dieses Oel der

[1]) Compt. rend. 70, 687. Ann. Chem. u. Pharm. 154, 372. Diese Ber. III, 418.

Destillation unterworfen; es begann — nach Cloez l. c. — gegen 170° an zu sieden, das Thermometer stieg rasch auf 175° und blieb hier stationär, bis etwa die Hälfte des Oeles überdestillirt war; ein anderer Theil des Oeles ging bei 188—190° über und war ein Gemenge mehrerer Produkte; endlich erhielt Cloez bei weiterem Destilliren eine kleine Menge einer oberhalb 200° siedenden Flüssigkeit.

Das zwischen 170—178° Uebergegangene hat Cloez mit festem Kalihydrat, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und darauf die Flüssigkeit nochmals destillirt. Cloez erhielt so eine sehr bewegliche, farblose, angeblich regelmässig bei 175° siedende Flüssigkeit, welche er Eucalyptol nennt, ihr die Formel $C_{12}H_{20}O$ giebt, und die er, nach ihrer Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften, als ein Homologes des Kamphers betrachtet.

Wir haben nach diesen Angaben von Cloez aus drei Kilo Eucalyptusöl Eucalyptol dargestellt. Je 1000 Gramm wurden auf einmal destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 175°, und es destillirten bis 180° 450 Grm. über. Von 180—183° destillirten 225 Grm., von 183—186° 62 Grm., von 186—200° 90 Grm. über. Der Rest ging zwischen 200—245° über, und es hinterblieb ein harziger Rückstand, der etwa 50 Grm. wog.

Die 827 Grm., welche bis 186° übergegangen waren, wurden vereinigt weiter fractionirt und dadurch in drei Theile zerlegt. Ein sehr kleiner Theil hiervon siedete bei etwa 156°, der Hauptbestandtheil zwischen 174—180°, und der Rest ging über 200° über. Den ersten und letzten Theil werden wir später beschreiben und heute nur über den mittlern Theil, das sog. Eucalyptol, berichten.

Der zwischen 174—180° siedende Theil wog 600 Grm. und wurde sehr oft für sich fractionirt. Der grösste Theil davon siedete zwischen 171—174°; aber gegen das Ende stieg das Thermometer stets bis 180° und darüber. Es war unmöglich, trotz der grossen Menge Material, welche wir besassen, durch fractionirte Destillation auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Wir behandelten jetzt dieses Destillat mit gestossenem Kalihydrat, wobei es sich etwas bräunte, und destillirten es schliesslich darüber ab. Hierbei ging es ziemlich constant zwischen 171—174° über, und bei 178° war Alles übergegangen. Wurde dieses Destillat nun weiter für sich, ohne Kalihydrat, destillirt, so ging allerdings das Meiste zwischen 171—174° über; allein gegen das Ende stieg das Thermometer höher, und zwar um so höher, je öfter das Eucalyptol für sich destillirt wurde. Nur durch Behandeln des Eucalyptols mit Natrium und Destilliren über Natrium gelang es uns, auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Natrium wurde von dem Eucalyptol wenig verändert und blieb in einem verschlossenen Glase sehr bald ganz blank darin. Dieses Verhalten des Eucalyptols gegen Natrium war für einen Körper, der nach Cloez Sauerstoff enthalten soll, sehr auffällig.

Das sog. Eucalyptol siedet über Natrium bei 171—174°. In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es in allen Verhältnissen löslich; es löst sich in etwa 15 Theilen 90gräd. Alkohol. Es hat den Geruch eines feinen Terpens, und das weitere Verhalten des Eucalyptols zeigte, dass es auch vorzugweise ein Terpen ist. Einige Tropfen davon mit Jod versetzt, verpuffen. An der Luft absorbirt es mit grosser Begierde Sauerstoff und verharzt. Auf dieser grossen Begierde, Sauerstoff zu absorbiren und zu verharzen beruht es auch, dass der Siedepunkt desselben, bei wiederholten Destillationen für sich, immer höher steigt, und dass es durch blosse fractionirte Destillation nicht möglich ist, einen constanten Siedepunkt zu bekommen. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bräunt es sich unter starker Erwärmung; setzt man Wasser zu, so scheidet sich auf der Oberfläche eine dicke, zähe Masse aus. Alles dies sind die Eigenschaften der Terpene.

Kocht man Eucalyptol mit Salpetersäure von 1.4 sp. G., die vorher mit 2 Theilen Wasser verdünnt ist, am aufrechten Kühler, so erhält man Paratoluylsäure und Terepthalsäure. Wir erhielten so aus 10 Grm. Eucalyptol 2.8 Grm. Paratoluylsäure von 178° Schmelzp. und 0.8 Terepthalsäure.

Bei der Elementaranalyse des Eucalyptols erhielten wir folgende Zahlen:

Berechnet.		Gefunden.	
C_{10}	88.23	C	88.74
H_{16}	11.77	H	11.48.

Der gefundene Kohlenstoff war für ein Terpen zu hoch, der gefundene Wasserstoff dafür zu niedrig. Das Terpen musste hiernach noch einen andern wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff von gleichem Siedepunkt beigemischt enthalten. Um diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, polymerisirten wir das Eucalyptol mit Schwefelsäure, die mit dem vierten Theile Wasser verdünnt war, nach der Methode von Beilstein. Nach drei Tagen, während welcher Zeit wir diese Mischung oft geschüttelt und erwärmt hatten, verdünnten wir sie mit viel Wasser und destillirten das Gemisch direct. Dieses Verfahren ist bequemer, als jenes, welches die ausgeschiedenen Produkte sammeln, trocknen und für sich destilliren lässt. — Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über, welches gesammelt und durch Chlorcalcium getrocknet wurde. Dieses Oel wurde durch obige Schwefelsäure nicht mehr verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbte sich damit, nachdem es über Natrium destillirt war, schwach gelblich. Beim wiederholten Destilliren über Natrium siedete es constant bei 173—174° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des Cymols. Zur weitern Bestätigung, dass dieser Kohlenwasserstoff Cymol war, haben

wir die Sulfosäure davon dargestellt und diese in das charakteristische, glänzende cymolsulfosaure Barium übergeführt, welches die Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ und die Eigenschaften besass, welche Beilstein und Kupffer kürzlich beschrieben haben[1]).

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass das Eucalyptol von Cloez nichts Anderes ist, als ein Gemenge eines Terpens mit Cymol.

Ob die Paratoluylsäure und Terepthalsäure, welche wir bei der Oxydation des sog. Eucalyptols mit verdünnter Salpetersäure erhalten haben, nur von dem Cymol herstammt, oder ob auch das Eucalypten — wie wir dieses Terpen nennen wollen — jene Säuren giebt, müssen wir unentschieden lassen, da eine Isolirung des Eucalyptens von dem beigemengten Cymol, wegen ihrer gleich hochliegenden Siedepunkte, unmöglich ist. Uebrigens glauben wir nicht, dass mehr als 30 pCt. Cymol in dem sog. Eucalyptol enthalten sind. Unsere Analysen stimmen für ein Gemenge von $1C_{10}H_{14}$ mit $2C_{10}H_{16} = C_{30}H_{46}$. Ber. C 88.67, H 11.33. Gef. C 88.74, H 11,48.

Wir haben diese Arbeit etwas ausführlicher gefasst, weil in neuerer Zeit die Blätter und das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus* eine grosse Rolle in der Medicin spielen.

Göttingen, 12. Januar 1874.

---

20. A. Pinner: Zersetzung des Dichlorallylens zu Acrylsäure.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Eine Notiz der HH. O. Wallach und A. Böhringer im letzten Hefte dieser Berichte (VI, 1539) veranlasst mich, aus einer ausführlichen Untersuchung über Chrotonchloral und seine Derivate, mit welcher ich seit längerer Zeit beschäftigt bin, schon jetzt eine vor einem Jahre ausgeführte Reaction zu veröffentlichen.

Um die Stellung der Chloratome im Dichlorallylen $(C_3H_2Cl_2)$, welches sehr beständig ist, zu erforschen, habe ich für die beiden Cl Hydroxyl zu substituiren gesucht, und es ist mir auch gelungen, eine Zersetzung des Dichlorallylens nach dieser Richtung hin zu bewirken. Wird nämlich $C_3H_2Cl_2$ 48 Stunden lang mit Wasser bei ca. 180° digerirt, so löst es sich vollständig auf, und das Wasser wird stark salzsäurehaltig. Die saure Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, vom gefällten Chlorsilber abfiltrirt und vorsichtig neutralisirt. Dadurch entstand ein weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in langen Nadeln, ähnlich dem essig-

---

[1]) Diese Ber. VI, 1182. Ann. Chem. u. Pharm. 170, 288.

saurem Silber, anschoss. Zwei Silberbestimmungen ergaben, dass Acrylsäure entstanden war: $C_3 H_4 O_2$. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass die beiden Cl in $C_3 H_2 Cl_2$ an einem Kohlenstoff sich befinden, und dass das Dichlorallylen entweder $CCl_2 ::: C ::: CH_2$ oder

$$\begin{array}{c} CCl_2 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ HC ::: CH \end{array}$$

constituirt ist. Ich will jedoch keine weiteren Speculationen daran knüpfen, habe vielmehr vor, diese Acrylsäure mit der schon bekannten zu vergleichen, um auf Grund neuer Erfahrungen der einen oder anderen Formel den Vorzug zu geben.

---

21. Louis Henry: Ueber die Chlorhydrine oder die basischen Chlorüre der polyatomigen Alkohole.

(Eingegangen am 17. Januar; revidirt von Hrn. Oppenheim.)

In No. 14 der Berichte letzten Jahres [1]) findet sich eine kurze Notiz über das Aethylenmonochlorhydrin $C_2 H_4 (OH) Cl$. Sie berichtet über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Rohre unter Bildung von Chloracetin $C_2 H_4 (C_2 H_3 O_2) Cl$. Nach den Autoren ist diese Reaction ausgeführt worden, um den alkoholischen Charakter dieses Chlorhydrins zu zeigen. Sie drücken sich, wie folgt, aus:

> „Soll in Vorlesungen das Verhalten zwei- oder mehratomiger Alkohole den Eigenschaften einwerthiger Alkohole gegenüber hervorgehoben werden, so wird es wünschenswerth erscheinen, neben vielen anderen Unterschieden sich auf die ungleichartige Natur der durch die Einwirkung von Salzsäure entstehenden Körper stützen zu können. Die aus einatomigen Alkoholen erzeugten Chlorüre sind neutrale Verbindungen, während die den mehratomigen Alkoholen zugehörigen Chlorhydrine oder Chlorhydrate noch typische, an O gebundene Wasserstoffatome enthalten. Leider lässt sich nun dieses Verhalten gerade an dem Beispiel, welches naturgemäss in Vorlesungen gewählt werden wird, an dem Aethylenglycol nicht zeigen, weil die Eigenschaften des Aethylenchlorhydrats in dieser Beziehung nicht studirt sind, oder mit anderen Worten, weil die Alkoholnatur nicht durch Thatsachen festgestellt ist. Wir haben diese Lücke ausgefüllt, indem wir aus dem Glycolchlorhydrin das Acetochlorhydrin darstellten."

---

[1]) Bd. VI, S. 1023.

Ich war überrascht, diese Zeilen unterzeichnet zu sehen von zwei Chemikern, von denen der eine sehr bekannt ist und der Wissenschaft grosse Dienste geleistet hat. Ich verkenne nicht das Verdienst und das Interesse dieser von den Autoren ausgeführten Reaction, aber ich sehe darin nur einen Beweis mehr beigebracht für eine gut bewiesene Thatsache, in einer Frage; die in der That klassisch geworden ist. Nach meiner Meinung ist der alkoholische Charakter der basischen Chlorüre oder Chlorhydrine der mehratomigen Alkohole im Allgemeinen, und namentlich der des Aethylenchlorhydrins $C_2 H_4 (OH) Cl$, schon früher vollkommen bewiesen worden. Ich komme auf diese Frage zurück, weil sie mich früher selbst beschäftigt hat.

Ich habe schon zu wiederholten Malen eine Reaction bekannt gemacht, die leicht auszuführen ist, und die den alkoholischen Charakter in der Vorlesung vor den Eleven zu beweisen vermag. Ich halte es für nicht unnützlich, hierauf zurückzukommen, weil sie nicht hinlänglich gewürdigt zu sein scheint. Kehren wir jedoch zunächst auf die Frage selbst zurück.

Ohne in die Einzelheiten von Thatsachen einzugehen, was mich zu weit führen würde, erinnere ich zunächst daran, dass die basischen Chlorhydrine und Bromhydrine sich verhalten wie Alkohole, das heisst, dass sie Aether bilden:

a. unter Einwirkung der negativen Chlorüre im Allgemeinen, der Metalloide, wie $P Cl_3$ und $P Cl_5$, sowie des $P Br_3$ und $P Br_5$, und der organischen, namentlich des $C_2 H_3 O Cl$,

b. unter Einwirkung freier Säuren oder wenigstens gewisser unter ihnen.

Unter den Säuren ist es nach meiner Ansicht nur die Salpetersäure, deren Einwirkung am interessantesten und lehrreichsten ist.

Es existirt nach meiner Meinung kein ätherbildendes Agens von leichterer und rapiderer Wirkung, als die Salpetersäure, und ich betrachte sie desshalb als besonders interessant von diesem klassischen Gesichtspunkte aus.

Ich selbst habe schon vor einigen Jahren die ätherbildende Einwirkung dieser Säure auf verschiedene organische Verbindungen zur Kenntniss gebracht, Verbindungen, die zur selben Zeit ausser anderen Functionen die des Alkohols erfüllten, so namentlich auf die Chlor- und Bromhydrine des Glycerins [1]), auf das Monochlorhydrin des Propylens und selbst auf das Monochlor- und Monobromhydrin des Aethylens [2]).

Später hat Hr. P. Champion dieselbe Reaction auf verschiedene

---

[1]) Diese Ber. III, S. 347.

[2]) Diese Ber. III, S. 529. Ann. de Chim. et Phys. Bd. XXVII (4. Série), S. 243 u. s. w.

basische halogene Aether des Erythrits[1]) und Hr. G. Bouchardat auf die des Dulcits[2]) und des Mannits[3]) angewandt.

Diese Reaction ist besonders interessant für das Aethylenmonochlorhydrin $C_2H_4(OH)Cl$. Dieser Körper ist löslich in Wasser, während das Chloronitrin, welches daraus resultirt, unlöslich ist. Die Reaction geht augenblicklich von statten, und wie man sieht, ist die Verschiedenheit der Produkte vorher und nachher bedeutend. Es ist in der That einer der lehrreichsten Vorlesungsversuche[4]). Ich erlaube mir noch zu bemerken, dass das Essigsäureanhydrid nach meiner Meinung nicht geeignet ist, den alkoholischen Charakter einer organischen Verbindung oder vielmehr die Existenz des alkoholischen Hydroxyls HO in derselben zu beweisen, denn man weiss, dass das Essigsäureanhydrid nicht allein mit den sogenannten Alkoholen (Hydroxylen der positiven Radicale), sondern auch mit deren einfachen Aethern (Oxyden der Radicale), welches auch ihre Atomicität sein mag, Acetate bildet. Die Einwirkung des Chloracetyls dagegen ist entscheidend. Ohne Einwirkung auf einfache Aether, giebt es mit den Alkoholen selbst Acetate unter Entwicklung von HCl. Dieses ist noch eine Reaction, die bequem in der Vorlesung ausgeführt werden kann.

Die Einwirkung von Chloracetyl auf die basischen Halogen-Aether ist schon wiederholt versucht worden. Ich selbst habe einst ein Chloracetin des Glycerins $(C_2H_3O_2)Cl_2(C_3H_5)$[5]), auf diese Weise aus dem Dichlorhydrin $Cl_2(HO)C_3H_5$ erhalten. Ich habe auch auf diese Weise das Chloracetin des Propylens

$$CH_3 \cdots CH(C_2H_3O_2)CH_2Cl$$

(Siedepunkt 148°) dargestellt. Ebenso konnte man voraussehen, dass das Chloracetin des Aethylens

$$C_2H_4(C_2H_3O_2)Cl$$

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. Bd. VII, S. 348 u. s. w. Comptes rendus Bd. LXXIII, S. 114.

[2]) Ann. de Chim. et Phys. Bd. XXVII, 4. Série S. 191 u. s. w.

[3]) *Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome 19, p. 199.*

[4]) Man weiss, welchen Vortheil Hr. Wislicenus und nach ihm andere Chemiker aus der Reaction des Chloracetyls auf Säuren mit alkoholischem Charakter gezogen haben, um den alkoholischen Charakter dieser Säuren zu beweisen. Möge es mir erlaubt sein, hier daran zu erinnern, wie viel vortheilhafter und leichter sich die Salpetersäure zu dieser Bestimmung eignet, als das Chloracetyl.

Die Aether der Säuren mit alkoholischem Charakter sind im Allgemeinen löslich in Wasser, während ihre salpetersauren Derivate unlöslich sind. Die Bildung dieser Verbindungen — vermittelst Schwefel- und Salpetersäure — geschieht, so zu sagen, unverzüglich. Das sind Experimente, die sich leicht in der Vorlesung ausführen lassen. Unter den Aethern der Säuren mit alkoholischem Charakter führe ich das Aethylacetat als besonders vortheilhaft an. Dieses Produkt erhält man gemächlich, wenn man im Oelbade in einer Retorte ein Gemisch von äthylsulfosaurem Kalium (2 Mol.) und Calciumlactat (1 Mol.), beide trocken, erhitzt. Beide Körper sind Handelsprodukte und das Aethyllactat selbst kann ein Handelsprodukt werden.

[5]) Diese Ber. IV, S. 704.

bequem auf dieselbe Weise zu erhalten sein werde. Dieses habe ich in der That verwirklicht [1])

Das Chloracetyl reagirt auf das Monochlorhydrin des Glycols schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie auf den Alkohol selbst. Nach dem Waschen mit kohlensaurem Natrium erhält man bequem das Chloracetin $C_2 H_4 (C_2 H_3 O_2) Cl$ rein (Sdp. 143—145°), ein Produkt, welches im Wasser unlöslich ist. Diese Reaction lässt sich bequem in einer Vorlesung ausführen.

Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass das Studium der basischen Halogen-Aether der polyatomigen Alkohole noch in anderen Beziehungen, als in denen ihrer salzartigen Derivate oder Aether unternommen ist:

1) Zuerst in Bezug auf ihre Oxydationsprodukte, namentlich vermittelst CrO_3 Nach der Stellung des (OH) sind die einen primär, die anderen secundär, die anderen tertiär und geben verschiedene Charakteristiken von diesen verschiedenen Alkoholarten.

So lieferte das Monochlorhydrin des Glycols [2]) Monochloressigsäure (Kriwaksin) das Monochlorhydrin des Propylens [3])

$$CH_2 (Cl) \cdots CH (OH) CH_3$$

Monochloraceton $CH_2 Cl \cdots CO \cdots CH_3$ (Markownikoff), das Dichlorhydrin des Glycerins $CH_2 Cl \cdots CH(OH) \cdots CH_2 Cl$ Bichloraceton [4]) $CH_2 Cl \cdots CO \cdots CH_2 Cl$ ist.

2) In Bezug auf die Deshydratationsprodukte.

Ich habe im Jahre 1870 — und ich glaube, es ist die erste Ausführung dieser Reaction — die Einwirkung von $P_2 O_5$ auf das Monochlorhydrin des Propylenglycols [5]), welches, unter anderen, Allylchlorür $(C_3 H_5) Cl$ giebt, zur Kenntniss gebracht.

Neuerdings haben die HH. Friedel und Silva [6]) durch Einwirkung von $POCl_3$, welches auch als Deshydratationsmittel dienen kann, das Dichlorhydrin in das Monochlorallylchlorid $(C_3 H_4 Cl) Cl$ umgewandelt.

---

[1]) Hr. Lourenço hat schon das Chloracetyl auf das Glycol selbst einwirken lassen (Comptes rendus Bd. 50, S. 188), was auch das Chloracetat $C_2 H_4 . C_2 H_4 O_2 . Cl$ giebt. Ich denke nicht, dass man es auf das Monochlorhydrin des Glycols selbst hat einwirken lassen. Es ist merkwürdig genug, dass die Dichte des Aethylenmonochlorhydrats $C_2 H_4 (OH) Cl$ keineswegs bestimmt ist. Würtz zeigt sie in seiner grossen Abhandlung „Ueber die Glycole" (Ann. de Chim. et Phys. 255, 3 Série) nicht an. Ich habe für ein Produkt, das bei 130—131° C. constant siedet, unter einem Druck von 760 1.24 gefunden für die Temperatur von 8°

[2]) Diese Ber. IV, S. 562 u. s. w. Zeitschr. f. Chem. Bd. VII, S. 265.

[3]) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 158, S. 254.

[4]) Glutz und Fischer, Journ. f. pract. Chem. Bd. IV, S. 54.

[5]) Diese Ber. IV, S. 604.

[6]) Diese Ber. V, S. 648.

Obgleich das Studium der basischen Halogen-Aether unter dieser doppelten Beziehung nicht bis auf's Aeusserste durchgeführt ist, so sieht man doch, dass es schon zu interessanten und wichtigen Resultaten zur Feststellung der Charaktere und der alkoholischen Natur dieser Produkte geführt hat.

Louvain, Januar 1874.

---

22. Julius Thomsen: Ueber das specifische Gewicht und Volumen der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen.

(Eingegangen am 17. Januar.)

1) Das specifische Gewicht der Jodsäurelösungen ist schon früher von Hr. Kämmerer (Pogg. Ann. 138, 402) untersucht worden. In der publicirten Tafel sind jedoch entweder durch Druckfehler oder durch Verwechselung einiger Zahlen grössere Ungenauigkeiten eingedrungen, als dass sie von Beobachtungsfehlern herrühren können. Ich habe gelegentlich meiner Untersuchungen über die Jodsäure auch das specifische Gewicht ihrer wässerigen Lösungen bestimmt, und zwar für solche, welche von 10 bis 320 Moleküle Wasser für jedes Säuremolekül enthalten. In der folgenden Tafel habe ich die Werthe zusammen gestellt. Die erste Spalte enthält die Anzahl Wassermoleküle der Lösung, die zweite das specifische Gewicht, die dritte das Molekulargewicht der Lösung, die vierte das Molekularvolumen und die fünfte die Differenz zwischen diesem und dem Volumen des Wassers der Lösung.

Tafel I. Specifisches Gewicht und Volumen der Jodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermoleküle	Spezifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volumen	Ausdehnung des Wassers
$JO_3H + 10H_2O$	1.6609	356	214.34	34.34
— 20 —	1.3660	536	392.37	32.37
— 40 —	1.1945	896	750.09	30.09
— 80 —	1.1004	1616	1468.5	28.5
— 160 —	1.0512	3056	2907.2	27.2
— 320 —	1.0258	5936	5786.8	26.8

Die Zahlen der letzten Spalten zeigen demnach die Vergrösserung des Wasservolumens, wenn ein Molekül Jodsäure in demselben gelöst wird. Da die Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, findet demnach eine Contraction statt, wenn Jodsäurelösungen mit Wasser gemischt werden.

Wenn man die Zusammensetzung der Jodsäurelösungen durch die Formel $JO_3H + aH_2O$ bezeichnet, dann ist das Volumen dieser Lösungen durch die empirische Formel:

$$Va = 18 . a + 39 . 1 - \frac{a}{a + 18} . 13.1$$

auf's Genaueste ausgedrückt, wie aus den folgenden Tafeln hervorgeht.

a	Molekularvolumen gefunden	Molekularvolumen berechnet	Differenz
10	214.34	214.42	—0.08
20	392.37	392.21	+0.16
40	750.09	750.06	+0.03
80	1468.5	1468.41	+0.09
160	2907.2	2907.32	—0.12
320	5786.8	5786.70	+0.10

Wäre die Formel für alle Werthe a anwendbar, dann würde für $a = 0$, d. h. für das Jodsäurehydrat selbst im flüssigen Zustande, ein Volumen 39.1 resultiren. Wird diese Zahl in das Molekulargewicht oder 176 dividirt, dann resultirt für das specifische Gewicht des Jodsäurehydrats im flüssigen Zustande 4.50. Für die krystallisirte Säure fand Hr. Ditte (Ann. chim. phys. IV., 21, 22) die Zahl 4.869 bei 0°

Der Werth $\frac{a}{a+18} . 13.1$ drückt die Contraction aus; sie steigt demnach mit der Wassermenge und wird für $a = \infty$, d. h. bei unendlicher Verdünnung, 13.1 oder sehr nahe $\frac{1}{3}$ des Volumens des Jodsäurehydrats.

Die von Hrn. Kämmerer angegebenen specifischen Gewichte der Jodsäurelösungen beziehen sich auf Procente in wasserfreier Säure. Ich vergleiche sie hier mit den nach meinen Versuchen berechneten Werthen.

Procente Jodsäureanhydrid		1	5	10	15
specifisches Gewicht	Kämmerer	1.005	1.026	1.052	1.122
	Thomsen	1.008	1.044	1.090	1.139.

Für die höheren Procente wird die Differenz geringer. Wie ich schon oben besprochen, hat sich wohl bei den Zahlen Hrn. Kämmerer's ein Rechnungsfehler eingeschlichen.

2) Meine Untersuchungen über die Ueberjodsäure haben folgende Werthe gegeben.

Tafel II. Specifisches Gewicht und Volumen der Ueberjodsäurelösung bei 17° C.

Die Anzahl der Wassermolekülle	Spezifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volumen	Ausdehnung des Wassers.
$JO_6H_5 + 20H_2O$	1.4008	588	419.77	59.77
— 40 —	1.2165	948	779.30	59.30
— 80 —	1.1121	1668	1499.9	59.99
— 160 —	1.0570	3108	2940.2	60.2
— 320 —	1.0288	5988	5820.0	60.0

Die letzte Spalte zeigt, dass die Ueberjodsäure beim Auflösen in Wasser das Volumen desselben um eine constante Grösse für jedes Molekül gelöster Säure vermehrt, etwa 59.6, und dass demnach die Ueberjodsäurelösungen keiner Contraction bei der Verdünnung mit Wasser unterworfen sind. Das Volumen der Lösungen von der Zusammensetzung $JO_6H_5 + aH_2O$ ist demnach:

$$Va = 18a + 59.6.$$

Da das specifische Gewicht durch Division des Volumens in das Molekulargewicht erhalten wird, resultirt demnach

$$\text{für } JO_3H + aH_2O \begin{cases} \text{Volumen} = 18a + 39.1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13.1 \\ \text{Spec. Gewicht} = \dfrac{18a + 176}{18a + 39.1 - \frac{a}{a+18} \cdot 13.1} \end{cases}$$

$$\text{für } JO_6H_5 + aH_2O \begin{cases} \text{Volumen} = 18a + 59.6 \\ \text{Spez. Gewicht} = \dfrac{18a + 22.8}{18a + 59.6} \end{cases}$$

Die Formeln geben das specifische Gewicht der Lösungen der beiden Säuren bei 17°C. bis auf die 4. Decimalstelle genau an.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

---

23. Julius Thomsen: Ueber die Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds ist nach den in den Handbüchern beschriebenen Methoden etwas umständlich. Als ich für meine Untersuchungen grössere Quantitäten von diesem Körper benutzen wollte, versuchte ich, die Darstellung zu vereinfachen. Auf folgende Weisse liessen sich leicht grössere Quantitäten schnell und rein herstellen.

Fein geriebenes Bariumhyperoxyd oder das käufliche sogenannte Hydrat wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzugesetzt, dass die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden, und dass sich ein schwacher Niederschlag von Bariumhyperoxydhydrat bildet. Die Lösung wird alsdann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser in hinlänglicher Menge versetzt, wodurch sich krystallinisches Bariumhyperoxydhydrat niederschlägt. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Chlorwasserstoffsäure reagirt. Das also erhaltene Bariumhyperoxydhydrat lässt sich im feuchten Zustande in verschlossenen Gefässen sehr lange unzersetzt aufbewahren.

Zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd wird das feuchte Bariumhyperoxydhydrat in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Die Zersetzung geht ganz glatt vor sich, sowohl mit stark verdünnter, als mit stärkerer Schwefelsäure; man kann die Concentration der Säure sogar bis auf 1 Gewichtstheil Schwefelsäurehydrat auf 5 Gewichtstheile Wasser ohne Nachtheil steigen lassen. Man fährt mit dem Eintragen von Bariumhyperoxydhydrat in die Säure fort, bis diese bis auf eine ganz geringe Spur neutralisirt ist, lässt alsdann das Bariumsulfat sich grösstentheils absetzen, was ziemlich schnell geschieht, und filtrirt die Lösung. Aus der filtrirten Lösung wird die höchst geringe Menge Schwefelsäure durch vorsichtiges Hinzusetzen von verdünnter Barytlösung entfernt. Da man stets feuchtes krystallinisches Bariumhyperoxydhydrat vorräthig haben kann, lässt sich die eigentliche Darstellung einer reinen, ziemlich starken Wasserstoffhyperoxydlösung im Laufe etwa einer Stunde durchführen.

Während das feuchte Bariumhyperoxydhydrat sich äusserst leicht mit Schwefelsäure umsetzt, ist die Wirkung dieser Säure auf getrocknetes, ja selbst auf verwittertes Hyperoxydhydrat nur äusserst langsam und unvollständig, und es lässt sich demnach für die directe Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd nicht das käufliche Bariumhyperoxydhydrat benützen; es muss ebenso wie das wasserfreie Hyperoxyd erst in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Barytwasser niedergeschlagen werden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

24. Julius Thomsen: Beryllium-Platinchlorid.

(Eingegangen am 17. Januar.)

In diesen Berichten 1873 p. 1288 hat Hr. Welkow ein Beryllium-Platinchlorid beschrieben. Es ist dasselbe Salz, dessen Darstellung und Eigenschaften ich in diesen Berichten 1870 p. 827 mitgetheilt habe. Ich bestimmte damals den Wassergehalt dieses stark zerfliesslichen Salzes zu 9 Molecülen; Hr. C. Marignac zeigte aber *(Archives sciences ph. natur. 1870, p. 374)*, dass das vollkommen trockne Salz nur 8 Molecüle enthielt, was ich auch später als richtig gefunden habe. Hr. Marignac bestätigte die von mir angegebene tetragonale Form der Krystalle und bestimmte den Polkantenwinkel des Quadratoctaëders zu 115°

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

---

25. Alex. Naumann: Zur Geschichte des Einflusses der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Bezüglich der von Thomsen (diese Berichte VI, 1335) für die Mischung zweier Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen aufgestellten Gleichung

$$R_T - R_t = (T - t)\ q_a + q_b - q_c)$$

nimmt L. Pfaundler (diese Berichte VI, 1537) mit Beziehung auf eine frühere Abhandlung (Zeitschr. Chem. 1870, 67) die Priorität in Anspruch, soweit diese Formel nicht schon, wie Thomsen selbst bemerke, in der allgemeinen Wärmetheorie enthalten sei.

Diese Formel ist aber schon 1865 von Berthelot [Ann. chim. phys. (4), VI, 48 bis 53; Jahresber. für Chemie f. 1865, 47] eingehend entwickelt worden, und zwar indem die allgemein giltige [auch in meinem „Grundriss der Thermochemie" 1869, S. 88, unter Angabe der Quelle auf S. 86 unter (2), abgeleitete und in ihrer Anwendung durch ein Beispiel erläuterte] Gleichung

$$Q_T = Q_t + U - V$$

für besondere Fälle, wie solche Thomsen und Pfaundler im Auge haben, umgestaltet wurde in

$$Q_T = Q_t + (T - t)\ (\Sigma c - \Sigma c_1),$$

worin Σc die Wärmecapacität der unverbundenen Körper und Σc_1 die Wärmecapacität der verbundenen Körper für eine Temperaturerhöhung von 1° bezeichnet.

Da nun doch einmal ein Prioritätsanspruch erhoben worden ist hinsichtlich der Formulirung eines aus dem Grundsatz der Uner-

schaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie entspringenden allgemeineren Satzes für einen besonderen Fall, so habe ich es für geboten erachtet, durch die obige Bemerkung auf die betreffenden früheren Leistungen Berthelot's hinzuweisen.

Giessen, den 16. Januar 1874.

---

26. Paul Wagner: Ueber das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXI)

Vor einiger Zeit haben die HH. Gust. Andreoni und Rud. Biedermann[1]) nachgewiesen, dass beim Kochen von Nitracetnaphtylamin (durch Nitriren von Acetnaphtylamin erhalten) mit Natronlauge, unter Ammoniakentwicklung, Nitronaphtol nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_6\,NO_2 \\ C_2\,H_3\quad O \\ \quad H \end{array}\right\} N + 2NaHO = C_2H_3O_2Na + C_{10}H_6(NO_2)ONa + H_3N$$

gebildet wird.

Es war von Interesse, die Allgemeinheit dieser Reaction und die Bedingungen, unter welchen sie eintritt, näher festzustellen.

Zu diesem Ende habe ich es unternommen, weitere Nitramine nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

Eine der oben genannten isomere Verbindung ist das Nitronaphtylamin, dargestellt aus Dinitronaphtalin. Dieses Nitramin zeigt ein wesentlich abweichendes Verhalten unter dem Einflusse der Alkalien.

Selbst beim längeren Kochen mit concentrirter Natronlauge wurde nicht eine Spur Ammoniak entwickelt, eine Umwandlung in Nitronaphtol findet also nicht statt.

Angesichts dieser Erfahrungen schien es geboten, die beiden isomeren Nitraniline, welche unter analogen Bedingungen gebildet werden, wie die beiden Nitramine der Naphtylreihe, in demselben Sinne mit einander zu vergleichen.

Als Ergebniss dieser Vergleichung hat sich denn eine vollkommen ähnliche Verschiedenheit der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper herausgestellt.

Was zunächst das durch Zersetzung des Nitracetanilids erhaltene Nitranilin angeht, so hat Hr. Prof. A. W. Hofmann in einer Anmerkung zu der oben citirten Abhandlung bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass sich diese Verbindung bei dem Kochen mit Na-

---

[1]) Diese Ber. VI, 348.

tronlauge im Sinne der von den HH. Andreoni u. Biedermann veröffentlichten Reaction in Nitrophenol verwandle, indem er an die schlechte Ausbeute erinnerte, welche gelegentlich der Darstellung des Nitranilins erhalten wird.

Diese Vermuthung habe ich vollständig bestätigt gefunden, insofern der Versuch zeigte, dass die Umwandlung des Nitracetanilids in Nitrophenol eine vollständige wird, wenn man das Kochen genügend lange fortsetzt.

Bei meinem Versuche erhitzte ich das Nitracetanilid mit concentrirter Natronlauge, wodurch alsbald eine reichliche Ammoniakentwicklung erfolgte. Ich kochte nun so lange, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Beim Erkalten schieden sich rothe nadelförmige Krystalle aus, welche unschwer als das Natronsalz des Nitrophenols erkannt wurden. Diese wurden getrocknet und durch kochende Salzsäure zersetzt; aus der stark sauren Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten hellgelbe Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol rein erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 114° C.; eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_6	72	51.80	51.74
H_5	5	3.59	3.74
N	14	10.07	—
O_3	48	34.54	—
		100.00.	

Es ist hierdurch unzweifelhaft nachgewiesen, dass der von mir dargestellte Körper ein Nitrophenol ist.

Die Eigenschaften desselben stimmen mit denen des Orthonitrophenols überein und der Unterschied der Schmelzpunkte (der des Orthonitrophenols ist von Fritzsche zu 110° angegeben) erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass das früher untersuchte Orthonitrophenol noch nicht ganz rein gewesen ist. Dagegen zeigen die Salze des von mir erhaltenen Nitrophenols genau dieselben Eigenschaften, welche von denen des Orthonitrophenols angegeben sind.

Zum Vergleich wurde nunmehr auch das durch Reduction aus dem Dinitrobenzol dargestellte Nitranilin auf sein Verhalten gegen Alkalien geprüft. Alle Versuche, dasselbe durch Kochen oder durch längere Digestion mit Natronlauge, selbst bei hoher Temperatur, in ein entsprechendes Nitrophenol überzuführen, sind gescheitert, wie dies übrigens nach den in der Naphtalinreihe gesammelten Erfahrungen auch nicht anders zu erwarten war.

An das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien knüpfen sich theoretische Fragen von nicht gerin-

gem Interesse. Es kann dieses ungleiche Verhalten nur bedingt sein durch die verschiedene relative Stellung der Nitro- und Amidogruppe im Benzol-, beziehungsweise Naphtalinmolecule. Welches sind diese relativen Stellungen, und warum erscheint in der einen derselben die Amidogruppe loser eingefügt, als in der andern? Woher endlich kommt es, dass allein die verschiedene Reihenfolge des Eintrittes in das Molecul den eintretenden Gruppen so ungleiche Stellungen anweist? Denn zuletzt besteht doch der einzige Unterschied in der Darstellung der beiden Isomeren darin, dass bei der Bildung des Nitranilins mit alkalifester Amidgruppe zuerst die Nitro- und dann die Amidgruppe in das Benzol eintritt, während umgekehrt das Nitranilin mit alkaliunfester Amidgruppe so entsteht, dass in erster Linie die Amidgruppe und erst in zweiter die Nitrogruppe in das Benzolmolecul aufgenommen wird.

Zur Beantwortung dieser Fragen sind weitere Untersuchungen erforderlich. Es wird zunächst zu erforschen sein, wie sich das dritte, bereits bekannte Nitranilin unter dem Einflusse der Alkalien verhält, ferner ob, was für zwei isomere Nitronaphtylamine und Nitraniline festgestellt erscheint, sich auch in weiteren Kreisen bewahrheiten wird, zumal wenn es sich um Benzolderivate handelt, in denen neben einer Nitro- und Amidgruppe andere Gruppen Wasserstoff ersetzend fungiren. Zur Beantwortung der letzteren Frage habe ich das Studium der isomeren Nitrotoluidine begonnen, über deren Verhalten ich der Gesellschaft schon in der Kürze Näheres mitzutheilen hoffe.

---

27. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Coerulignons.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXII.)

Unter dem Namen Coerulignon hat Hr. Prof. Liebermann[1]) einen sehr bemerkenswerthen Körper beschrieben, welcher sich bei der Reinigung des aus Buchenholz dargestellten Holzessigs mit Kaliumbichromat erzeugt. Der Bestandtheil der Destillationsproducte des Buchenholzes, welchem das Coerulignon seine Entstehung verdankt, ist bis jetzt unbekannt geblieben. Ein glücklicher Zufall hat mir die Kenntniss desselben verschafft. Hr. Georg Krell, der chemische Director der grossen Holzessigfabrik zu Rübeland im Harz, erwähnte mir vor Kurzem, dass unter den letzten Producten der Destillation des Buchenholztheeröls ein flüssiger Körper auftrete, welcher, mit Natronlauge zusammengebracht, zu einer braunen Krystallmasse erstarre. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass hier eines der höher

[1]) Liebermann, diese Berichte V, 749 und VI, 881.

gegliederten Phenole vorliege, und Hr. Krell hatte die Güte, mir etwas von dem fraglichen Oele behufs einer näheren Untersuchung zu übersenden.

Aus dieser Untersuchung hebe ich schon heute hervor, dass sich aus dem braunen Oele eine farblose, kreosotartig riechende, bei 270° siedende, mit den fixen Alkalien sowohl als auch mit Ammoniak zu krystallinischen Salzen erstarrende Flüssigkeit isoliren lässt, welche, mit Kaliumbichromat zusammengebracht, sich rasch bräunt, um nach einigen Augenblicken zu einer verfilzten Masse violett schillernder Krystalle zu erstarren. Diese Krystalle, welche auch durch andere Oxydationsmittel, Salpetersäure z. B., gebildet werden, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe auf und zeigen alle Eigenschaften des Coerulignons, wie sich bei der Vergleichung derselben mit einer von Hrn. Liebermann freundlichst zur Verfügung gestellten Probe mit Sicherheit ergeben hat. Zum Ueberfluss hat Hr. Nietzki eine Verbrennung der Krystalle gemacht.

Der Formel

$$C_{16} H_{16} O_6$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_{16}	192	63.17	63.12
H_{16}	16	5.27	5.36
O_6	92	31.56	—
	300	100.00	

Das Coerulignon ist nicht das einzige Oxydationsproduct des Oeles. Neben demselben tritt eine in grossen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung auf, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe auflöst.

Sobald ich mir eine grössere Menge des hochsiedenden Buchenholztheeröles verschafft haben werde, beabsichtige ich, die flüssige Muttersubstanz des Coerulignons sowohl, als auch den neben letzterem aus ihr entstehenden krystallinischen Körper des Näheren zu untersuchen.

Correspondenzen.

28. H. Schiff aus Florenz, den 3. Januar 1874.

In den Akten der Akademie zu Bologna, Ser. III., Vol. IV., hat Fr. Selmi eine dritte Reihe von texikologisch-chemischen Beobachtungen mitgetheilt. Zur Abscheidung von Alkaloiden verdunstet er den mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erzielten Extrakt, filtrirt und dampft zum Syrup ab. Letzterer wird mit frischgelöschtem Barythydrat und dann noch mit Aetzbaryt versetzt und die pulverige Masse, nöthigenfalls unter Zusatz von grobem Glaspulver, mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des Aetherauszugs wird zu weiterer Reinigung wieder in wenig angesäuertem Wasser gelöst; man filtrirt die Lösung, dampft stark ein und digerirt einige Stunden in geschlossenem Gefäss und bei mässiger Wärme mit frischgefälltem Bleioxydhydrat. Schliesslich werden die Alkaloide wieder durch absoluten Aether ausgezogen. — Selmi berichtet ferner über das mikrochemische Verhalten von Solanin, Solanidin, Nicotin, Brucin und Strichnin zu in mannigfacher Weise combinirten Reagentien. — Zum Nachweis der Blausäure verwandelt Selmi zunächst den grössten Theil derselben in Berlinerblau, führt dieses durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber über, zersetzt Letzteres durch Schwefelwasserstoff und benutzt die entstehende Lösung zur Ueberführung in Eisensulfocyanat.

E. Purgotti veröffentlicht die Analyse eines etwa zu drei Vierteln mit Kohlensäure gesättigten Säuerlings von Santo Gemini bei Terni.

E. Paternò und Oglialoro *(Gazetta chimica)* haben bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloral unter verschiedenen Verhältnissen nicht das von Byasson beschriebene Sulfhydrat

$$CCl^3 \cdots CH \left\{ \begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix} \right.$$

erhalten können. Es entstand in allen Fällen die Verbindung

$$\left. \begin{matrix} CCl^3\,CH.OH \\ CCl_3\,CH.OH \end{matrix} \right\} S,$$

welche bereits Hagemann (diese Berichte V, 154) bei Anwendung von ätherischen Chlorallösungen erhalten hatte. Diese Verbindung ist in kaltem Chloroform wenig löslich, schmilzt gegen 128° und erleidet beim Destilliren theilweise Dissociation. Auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure und mit Phosphoroxychlorid erfolgt Zersetzung in die Componenten. Beim Erhitzen mit PCl^5 bildet sich C^2HCl^5 (Pentachloräthan), wohl nach der Gleichung:

$$\left. \begin{matrix} CCl^3 . CH . OH \\ CCl_3 . CH . OH \end{matrix} \right\} S + 3\,PCl^5 = 2\,HCl + 2\,POCl^3 + PSCl^3 + 2\,C^2HCl^5.$$

Wird wasserfreies Chloral mit P^2S^5 in geschlossenem Rohr auf 160—170° erhitzt, so erfolgt eine complicirte Reaktion. Aus dem unter 93° kochenden Destillat kann eine ziemliche Menge (gegen 35 pCt. des Chlorals) von bei 87—88° siedendem Trichloräthylen C^2HCl^3 abgeschieden werden. Heisses weingeistiges Kali wirkt auf C^2HCl^3 ein, und es entsteht ein Oxyäthylderivat

$$CCl^2 := CH(O.C^2H^5),$$

welches bei 125—127° siedet.

Aus dem Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphocymol hat E. Paterno *(Gazz. chim.)* zwei verschiedene Barytsalze erhalten, ein weniger lösliches mit $1H^2O$ und ein löslicheres mit $3H^2O$. Das dem letzteren entsprechende Bleisalz enthält ebenfalls $3H^2O$. Zusammen mit P. Spica hat er dann noch gefunden, dass die Sulfosäure aus nach Riban s Angabe dargestellten Terebencymol ebenfalls Baryt- und Bleisalze mit $3H^2O$ liefert. Es spricht dies zu Gunsten der Identität beider Cymole unter sich und mit dem Cumocymol.

Erwärmt man nach D. Amato *(Gazz. chim.)* Bichloressigäther mit einer angesäuerten weingeistigen Lösung von (Liebig'schem) Cyankalium, so entsteht neben den Hauptprodukten der Reaktion stets noch eine geringe Menge von Allophansäureäther. Letzterer entsteht durch Einwirkung des Alkohols auf das im Cyankalium vorhandene und nicht etwa vorher durch Erwärmen der sauren Lösung zersetzte Kaliumcyanat, wie dies bereits von Saytzeff (1865) bei ähnlichen Versuchen mit Monochloressigäther beobachtet wurde. Dieses Verhalten des Kaliumcyanats kann mit Vortheil zur Darstellung von Allophansäureäther dienen.

E. Pollacci (Pavia) empfiehlt zur Nachweisung von Jodsäure oder zur Erkennung von Jodaten neben Jodüren die Reduktion der ersteren mittelst einer geringen Menge Phosphor und Nachweis des freigemachten Jods auf gewöhnliche Weise. Zur Reduktion dient am Besten der fein zertheilte rothe Phosphor.

Eine rasche und einfache Darstellungsmethode des Chromsuperoxyds, welche ich in Liebigs Annalen 120, S. 207, beschrieben hatte, und nach welcher E. Hintz (das. 169, S. 367) diese Verbindung nicht erhalten konnte, ist von mir aufs Neue geprüft worden, und bin ich damit zu recht befriedigenden Resultaten gelangt. Hintz hat wohl die gegebene Vorschrift nicht genau befolgt.

E. Paternò (Privatmitth.) arbeitet zusammen mit Fileti über Derivate der Cuminsäure und gemeinschaftlich mit Mazzara über Bromphenol. — Als homogen sich erweisende Nitrocuminsäure liefert bei der Reduktion zwei verschiedene Amidosäuren, welche beide aus Benzin krystallisirt erhalten werden. Aus Wasser umkrystallisirt liefert die eine bei 104.4° schmelzende Schuppen, die andere bei 129°

schmelzende Nadeln. Auch die entsprechenden isomeren Oxysäuren sollen eingehender studirt werden. — Bei Einwirkung von Brom auf Phenylacetat entsteht ein bei 245—250° siedendes und sich dabei etwas zersetzendes Monobromderivat, welches bei Zersetzung mittelst Kali ein bei 239° siedendes flüssiges Bromphenol liefert. Aus diesem wird durch Salpetersäure ein Gemenge der bekannten zwei Bromnitrophenole erhalten. Die Verfasser theilen vorerst nichts darüber mit, wie sich dieses Bromphenol zu dem von Cahours oder von Körner erhaltenen verhält, oder ob eine der erwähnten Amidocumin-säuren mit der bereits von Cahours erhaltenen identisch ist.

G. Vasca-Lanza (Palermo) hat Jodäthyl mit Tribenzylamin im Salzwasserbad erhitzt und ein in Alkonol lösliches, bei 190° schmelzbares, krystallisirtes Jodür erhalten, welches bei Behandlung mit Silberoxyd kein Oxydhydrat bildet, sondern wieder in die Componenten zerfällt.

D. Gibertini *(Gazz. chim.)* sucht darzuthun, dass inficirtes Brunnenwasser auch nach der Filtration durch Papier noch nicht vollständig von mikroskopischen Organismen befreit ist.

G. Pisati und E. Paterno *(Gazz. chim.)* haben für natürliches Cymol, für Cymol aus Cuminol, Camphocymol, Thymocymol und Cumol das specif. Gewicht und die Ausdehnung (nach der Gewichtsmethode) zwischen 0° und 100°, sowie für Benzol zwischen 0° und 75° bestimmt. Bezüglich der mitgetheilten Zahlenreihen und Interpolationsformeln verweise ich auf das Original. Ich hebe nur hervor, dass diese neuen Bestimmungen mit den früheren von Kopp und von Louguinine, soweit solche vorliegen, sehr nahe übereinstimmen. Das angewandte Thymocymol war nicht ganz rein; aber die anderen Cymole zeigen eine so nahe Uebereinstimmung, dass auf deren Identität geschlossen werden kann. Geringe Differenzen von 1—2° C zeigten sich in den Siedepunkten der verschiedenen Cymole. Es wird bestätigt, dass das möglichst gereinigte natürliche Cymol rechtsdrehend sei, wie ich dies bereits früher (diese Berichte VI, S. 758) angezeigt hatte. Das Drehungsvermögen wurde indessen nur etwa halb so gross gefunden, als dasjenige des gereinigten Cymols, welches im Florentiner Laboratorium untersucht wurde. Hierauf bezügliche genauere Angaben werden demnächst in den Annalen der Chemie mitgetheilt werden.

In einer bedeutenden Schwefelmasse, welche aus einer vor längerer Zeit in Brand gerathenen Schwefelgrube ausgeräumt wurde, fand C. Silvestri *(Gazz. Chem.)* 5—6 Centim. lange rhombische Schwefelkrystalle, welche in ihren Eigenschaften mit dem natürlichen Schwefel vollkommen übereinstimmten. Diese rhombischen Krystalle scheinen nicht von der Disgregation monokliner Krystalle herzurühren, vielmehr scheint es, dass die grosse Masse geschmolzenen Schwefels

in vollkommener Ruhe und vor Wärmeausstrahlung möglichst geschützt, noch weit unterhalb des Schmelzpunkts flüssig geblieben sei, und dass bei der niedrigen Temperatur sich direkt rhombische Krystalle gebildet haben.

Schliesslich noch die Notiz, dass das italienische Zweigcomité für das Liebigdenkmal in diesen Tage seine erste Subscriptionsliste im Betrage von L. 1187 veröffentlicht hat.

---

29. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (27. December bis 15. Januar 1874).

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 170. Heft 3.)

Oudemans jun. Untersuchungen über die Podocarpinsäure.
Beilstein und Kupffer. Ueber Cymole.
Dieselben. Ueber Wermuthöl.
Dieselben. Ueber Cuminsäure.
Jerofejew. Krystallographische Untersuchung des cymolschwefelsauren Kalks.
Bunte. Ueber äthylaldehydschweflige Säure und die Einwirkung des schwefligsauren Natrons auf Aethylidenchlorür.
Wartha. Ueber die Formulirung der Silicate.
Sigel. Ueber die Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöls.

II. Monatsberichte der Kgl. Preuss. Academie der Wissenschaften, Berlin.

(September und October 1873.)

Rammelsberg. Ueber die Zusammensetzung der Lithionglimmer.
Hofmann und Martius. Neue Reihe von Diaminen, welche in der Fabrikation des Methylanilins als Nebenprodukte auftreten.
Hofmann, A. W. Ueber die violetten Farbabkömmlinge des Methylanilins.
Derselbe. Zur Geschichte der violetten Rosanilinderivate.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. 22. Heft 11, 12).

Volger. Ueber die neuesten Fortschritte in der Galvanoplastik, besonders der Eisengalvanoplastik.
Flückiger. Die Harzgewinnung im badischen Schwarzwalde.

IV. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 210. 5, 6).

v. Schrötter. Beitrag zur Geschichte der Manganlegirungen.
Kurtz. Die Alaunfabrikation in Montioni.
Wolters. Qualitative und quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure.
Stamm. Verfahren zur Bestimmung des Gehalts der Anilinfarben vermittelst hydroschwefligsauren (unterschwefligsauren) Natrons.
Vohl. Anwendung der Seife in der Textil-Industrie.
Reichardt, E. Prüfung und Zusammensetzung von Fleischextract.
Hulwa. Zur Fleischmehl-Fabrikation.

Scheibler. Ueber den Einfluss des Rübengummis (Arabinsäure) auf die Praxis der Rübenzucker-Fabrikation.
Schwarz. Die Fettwaaren auf der Wiener Ausstellung
Hildwein. Limousin s Apparat zur Entwickelung von Sauerstoff für medicinische Zwecke.
Wanklyn. Ueber die Wirkung und den relativen Werth der Desinfectionsmittel.

V. Comptes rendus.

(No. 23, 24, 25).

Lockyer, N. Note préliminaire sur les élements existant dans le soleil.
Berthelot. Sur la nature des éléments chimiques.
Dumas. Observations relatives aux deux considerations précédentes.
Scheurer-Kestner et Meunier-Dollfus. Etudes sur divers comoustibles du bassin de Donetz et de Toula.
Berthelot. Nouvelles remarques sur la nature des élémentes chimiques.
Cahours. Recherches sur de nouveaux dérivés du butyle.
Berthelot. Recherches sur les composés oxygènés de l'azote, leur stabilité et leurs transformations réciproques.
Maudet. De la composition chimique de certains parenchymes des végétaux.
Terreil. Nouvelles recherches sur la préparation du Kermes; action des carbonates alcalins et des bases alcalins-terreuses sur le sulfure d'antimoine.

VI. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(Tome XX. No. 12).

Vignon. Du pouvoir rotatoire de la mannite.

(Tome XXI. No. 1.)

Radominski. Note sur un phosphate de cérium contenant du fluor.
Riban. Sur le térébène.
Riban. Sur la transformation de l'essence de térébenthine et du térébène en cymene.
Cotton. Nouvelles réactions colorées du phenate d'ammoniaque, au sujet de l'acide érythrophénique.

VII. Journal of the Chemical Society.

(December 1873).

Howard, David. On the optical properties of some modifications of the chinchona Alkaloïds.

VIII. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(Jahrg. 4. No. 1, 2).

Dibbits. Over oplosbaarheid en dissociatie van bicarbonas ammoniac.
Lehmann. De invload van arsenigzuur op de mellituric.

V. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

(December 1873. No. 49—52).

No. 49.

Raymond's Darstellung des Berg- und Hüttenbetriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges im Jahre 1871. (Geologisches, metallurgische Prozesse).
Hartmann, H. Metallschätze Colorados (Gold).
Tahon, Th. Plan von einer Dankahütte.
Healey. Ueber Pinks' Stahlguss, Gruppenformen.
Siemens' Rotator zur direkten Herstellung von Eisen aus Erzen.

van Diest. Zinnerzschmelzen auf Banca.
v. Dechen's Werk über die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im Deutschen Reiche.
Notizen: Freicylindrische Walzwerke, englisches Spiegeleisen, Bergbaunotizen aus San Luis, über Corund, Auffindung von Blei in Mineralien, Ausstellung in Philadelphia.

No. 50.

Raymond's Darstellung etc. (Schmelz- und Amalgamationsprocesse für Gold- und Silbererze).
Hartmann, H. Metallschätze Colorados (Silber, Blei, Salz, Hüttenprocesse).
Schneider, G. Geschichte der oberschlesischen Zinkindustrie und Zinkproduction der Welt.
Notizen: Grosse Wasserräder, Dampfpumpe zur Wasserhaltung, Härten des Stahles.

No. 51.

Raymond's Darstellung etc. (Electricität und Felsgesteine, Gold- und Silberproduction).
Pernolet. Aufbereitung und Vercokung der Steinkohle.
Thum, F. A. Ueber Zinkwalzen.
Notizen: Danks' rotir. Puddelofen, Ringel, Einfluss des Aschengehaltes der Cokes auf den Hohofenbetrieb, Thielemann, über Krigar's Cupolirofen.

No. 52.

Hahn. Bleischmelzen in Nevada und Utah.
de Fourcy. Erstickungsfälle in Gasleitungen.
Aussichten des Silberbergbaues in Südamerika und Mexico.
Drown. Ueber die zufälligen Resultate des Danksverfahrens.
Strippelmann, L. Südrusslands Magneteisenstein- und Eisenerzlagerstätten.
Notizen: Svartnäs-Bessemerwerk, Wirkung des Titans beim Eisenhohofenprocess, nordamerikanische Hohofenproduction, Gewinn von Borsäure aus Natronborocalcit, Goldgewinnung in Finnland, Peruanischer Natronsalpeter, Kloman s Eisenhohofenschlacken-Kühler Braunkohlen-Industrie von Halle und Umgegend.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Januar.

Sitzung vom 26. Januar 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wurden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Friedrich Krüger, Waldemarstr. 25 II;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Robert Schiff, stud. chem. in Zürich (Polytechnicum),
Ferdinand Henze, Chemiker in Salzkotten,
Gustav Bruylants in Löwen (Universitätslaboratorium),
Heinrich Lüddens in Göttingen (Universitätslaboratorium),
Dr. Oscar Jacobsen, Professor in Rostock,
Dr. Leopold Schinner, Assistent an d. technischen Hochschule zu Wien,
N. Menschutkin, Professor a. d. Universität St. Petersburg,
J. Beckmann, E. Tust, F. Bayer, C. Gocht, C. Richter, } Chemiker in Elberfeld (F. Bayer's Alizarinfabrik),
C. Göpner in Neustadt-Eberswalde, Forstacademie,
Dr. Emil Schöne in Petrowskoje-Rasamowskoje, b. Moskau,
Dr. H. Fiedler, Oberlehrer in Breslau, Klosterstr. 33,
C. Lenken jun., Apotheker in Süchteln,
Dr. D. de Loos, Dr. D. Brester, } in Leiden.

Der Präsident theilte der Gesellschaft mit, dass dieselbe durch den Tod zwei ihrer Mitglieder, Hrn. Dr. Radziejewsky in Berlin und Hrn. stud. Göttl in Leipzig, verloren habe.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk des Verfassers:

Adolf Lieben: Die Chemische Industrie, einleitender allgemeiner Bericht. Officieller Ausstellungsbericht. Wien 1873.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Deutsche Industriezeitung. Jahrg. 1874. No. 1, 2, 3.
Revue hebdomadaire. No. 47, 48.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 16.
Vierteljahresschr. der naturforsch. Gesellsch. Zürich. Jahrg. 1869 und 1872.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 11.
Annalen der Landwirthschaft. No. 102, 103, 104. (Hört auf zu erscheinen.)
Moniteur scientifique Quesneville. Jahrg. 1874.
Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 3. (Juli, Aug., Sept.)
Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Bd. 68. Heft 1 u. 2.
Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 170. Heft 3.
Archives des sciences phys. et nat. (Genève.) No. 192.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tables, tome XXI. No. 1.
Chemisches Centralblatt. No. 51, 52. Jahrg. 1874. No. 1, 2, 3.
Journal of the Chemical society. December.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 4. Jahrg. No. 1, 2.
Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Sept. October.
Neues Repertorium der Pharmacie. Bd. 22. Heft 11, 12.
Revue hebdomadaire de Chemie. No. 46.
Revue scientifique. No. 25—30.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 15.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 25.

Mittheilungen.

30. Hermann Vogel: Ueber die Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspektrums und über einen Apparat zur Messung derselben.

(Gelesen in der Sitzung vom 12. Januar vom Verfasser.)

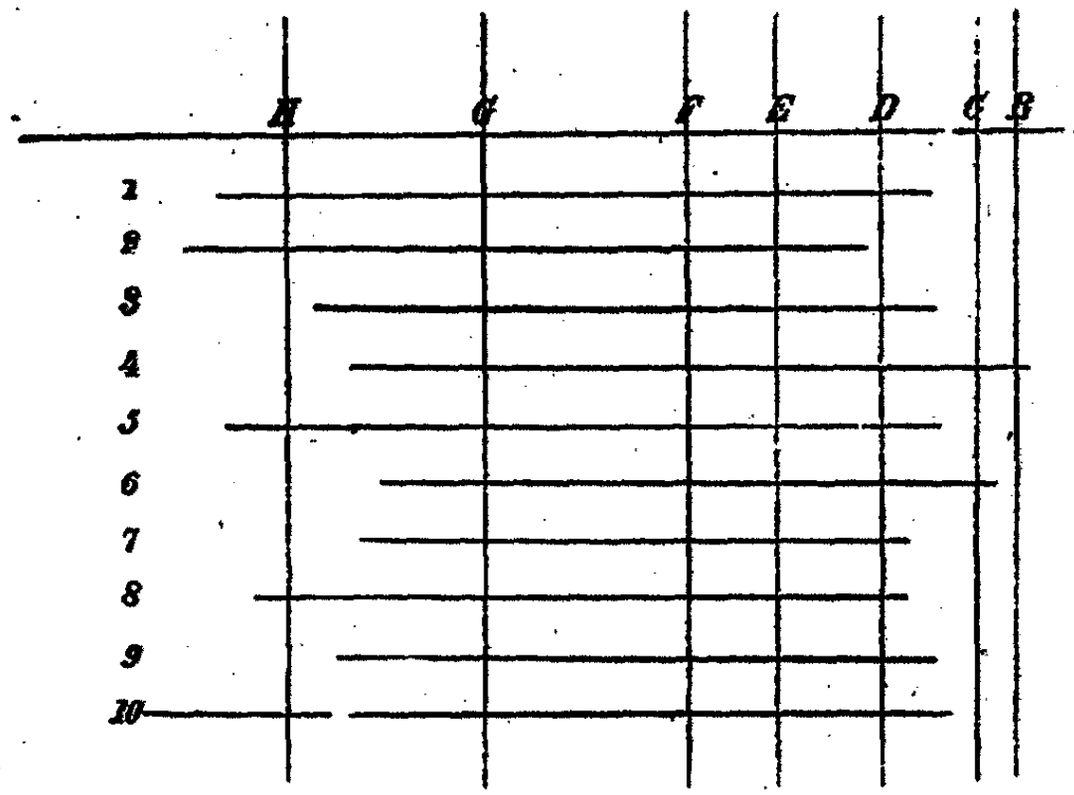
Bei meinen spectral-photographischen Versuchen mit Bromsilberplatten suchte ich neben der Wirkung verschiedener zugesetzter Absorptionsmittel auch die chemische Wirkung des Sonnenspectrums auf reines Bromsilber genau festzustellen. Es war mir aber absolut unmöglich, trotz Einhaltung gleicher Bedingungen, gleiche Resultate zu erlangen, und deutete ich dieses in meiner letzten Abhandlung (siehe diese Berichte VI, S. 1303) auch schon an.

Die Wirkung ging bald mehr oder weniger in's Violett und Ultraviolett, bald mehr oder weniger weit in's Gelb und Roth hinein. Ich war anfangs geneigt, diese Schwankungen aus einer ungleichen Empfindlichkeit der Platten zu erklären. Probeversuche mit verschiedenen Platten, gleichzeitig mittelst einer Kamera mit zwei gleich lichtstarken Objectiven angestellt, zeigten jedoch, dass bei vorsichtiger Präparation diese Variationen in der Empfindlichkeit viel zu unbedeutend sind, um daraus die äusserst ungleiche Wirkung des Sonnenspectrums erklären zu können. Es konnten daher nur Veränderungen in der relativen Intensität der Spectralfarben selbst sein, welche die

ungleiche Wirkung veranlassten. Nun ist es bekannt, dass mit sinkender Sonne, wo die Strahlen einen längeren Weg durch die Atmosphäre zurückzulegen haben, die Intensität der violetten Seite des Sonnenspectrums in stärkerem Masse abnimmt, als der rothen; im Spectrum der untergehenden Sonne fehlt Violett oft ganz (Maclear). Bunsen und Roscoe erkannten, dass auch die chemische Kraft der verschiedenfarbigen Strahlen in verschiedenem Grade zu verschiedenen Tageszeiten von der Atmosphäre ausgelöscht wird. Beide Forscher haben jedoch diesem Gegenstande nur sehr wenige Experimente gewidmet (Poggendorff's Ann. 108, S. 267) und sich nur mit der Bestimmung der chemischen Totalwirkung des Sonnenlichtes befasst, wobei sie den Antheil, den jede einzelne Farbe an dieser Wirkung nimmt, ausser Betracht liessen. Sie erkannten die Abnahme der Gesammtintensität des Sonnenlichtes mit abnehmender Sonnenhöhe und mit dem Steigen des Barometers. Ihr für Roth, Gelb und Grün wenig empfindliches Chlorknallgas-Photometer liess wohl auch die Erkennung von Schwankungen in der chemischen Wirkung der rothen Spectralseite nur schwierig zu. In sehr deutlicher Weise zeigten nun meine Bromsilberplatten diese Schwankungen, und in beifolgender Tabelle sind diese graphisch dargestellt. Die senkrechten Linien stellen die sichtbaren Spectrallinien vor, die eingezeichneten horizontalen stellen die Ausdehnung der photographischen Wirkung des Spectrums auf Bromsilber zu den verschiedenen Beobachtungszeiten dar. Um den Einfluss von Sonnenhöhe, Belichtungszeit, Feuchtigkeitsgehalt und Barometerstand ermessen zu können, sind auch diese in der Tafel angegeben[1]). Man ersieht aus der obersten Horizontallinie die Ausdehnung des Spectrums am 7. October 1873 bis 6 Mm. über *H* und 5 Mm. über die Natronlinie *D* im Gelb.

Am 17. October war der Sonnenstand erheblich niedriger, ich nahm deshalb die Expositionszeit länger; dadurch stieg allerdings die Wirkung in's Ultraviolett hinein, keineswegs aber die des Orange oder Gelb, diese zeigten sich sogar ganz ohne Wirkung, ein Umstand, der auch durch die gewechselte Stellung des Heliostatenspiegels nicht erklärt werden kann. Interessant sind die Vergleiche zwischen den Resultaten vom 17. und 18. October (2. und 3. Linie). Die Spiegelstellung war dieselbe, die Sonnenhöhe und Belichtungszeit ebenfalls. Dennoch ist die Wirkung sehr ungleich, sie erstreckte sich am 17. bis in's Ultraviolett, 9 Mm. über die Linie *H* hinaus, erreichte aber auf der anderen Seite nicht die Natronlinie *D*; dagegen ging am 18. die Wirkung bis 6 Mm. über diese Linie hinaus, erreichte aber auf

[1]) Die meteorologischen Daten verdanke ich Hrn. Dr. Doergens, die Sonnenhöhen habe ich durch Interpolation bestimmt nach einer Tafel, die für 12 um je einen Monat von einander abstehende Tage im Jahr die Sonnenhöhe für Berlin angiebt. Genauere Daten erwarte ich noch von der Sternwarte.



1873	Sonnenhöhe	Belichtungs-Zeit	Barometer	Dunstdruck 2 h. p. m.
Octbr. 7. h. 2. p. m.	26.6°	7'	335.25	5.06
- 17. - 2. 30' p. m.	20.35°	10'	338.38	2.74
- 18. - 2. 30' p. m.	20°	10'	336.21	3.33
- 29. - 0. 30' p. m.	23.77°	10'	339.82	2.17
- 30. - 1. 40' p. m.	20.36°	10'	336.7	1.77
Nov. 1. - 11. 42' a m.	22.85°	10½'	332.2	2.84
- 12. - 12. 33' p. m.	19.55°	10'	340.77	1.62
Dec. 7. 11. 18½' a m.	14.9°	15'	343.52	—
- 7. - 2. 3½' p. m.	11.14°	15'	343.71	2.00
- 31. - 1. 24' p. m	12.93°	13'	336.76	1.69

der anderen Seite nicht einmal die Linie *H* im Violett. Aehnliches ergeben die vergleichenden Versuche vom 29. und 30. October (Linie 4 und 5). Hier war die Sonnenhöhe am 30. erheblich niedriger, und dennoch ergab sich eine bedeutend stärkere Wirkung am violetten Ende. Am 1. November (Linie 6) war von dieser Wirkung des Violett Nichts mehr zu spüren, trotz grösserer Sonnenhöhe, trotz verminderten Luftdrucks und erhöhter Expositionszeit; dagegen zeigte sich wie am 29. October eine sehr weit gehende Wirkung im Roth. Der Monat November gestattete nur noch einen Versuch bei 19.°5 Sonnenhöhe. Der December erlaubte mir noch drei bei sehr niedrigem Sonnenstande. Davon wurden zwei am 7. December gemacht, der eine um h. 11, 16½ Min. a. m. und der andere h. 2. 3½ p. m. Hier nahm die chemische Intensität des violetten Lichtes mit sinkender Sonne ab, die des rothen Spectrumendes nahm dagegen zu. Sehr merkwürdig ist ferner das Resultat am 31. December (10. Linie). Trotz des niedrigen Sonnenstandes bekam ich eine relativ ganz ausserordentlich weit in's Ultraviolett gehende Wirkung (12 Mm. über *H* hinaus), auf der anderen Seite aber auch eine ziemlich weit in's Orange gehende Wirkung.

Zu allen diesen Versuchen wurde vollkommen heiterer Himmel gewählt. Die Ursache der Schwankungen der chemischen Wirkung des Spectrums kann daher nicht in Wolken u. dergl. liegen; dass sie auf der Sonnenoberfläche selbst zu suchen sei, ist mit Rücksicht auf die Kürze der Zeit, innerhalb welcher sich die Schwankungen offenbarten, nicht sehr wahrscheinlich. Ich selbst halte diese Beobachtungsreihe für eine zu unvollständige, um daraus weitergehende Schlüsse ziehen zu können. Im Allgemeinen scheint es, als wenn die Wirkung nach Violett hin abnimmt, wenn die Wirkung nach Roth hin zunimmt, und umgekehrt. Nur die Linie 10 macht eine Ausnahme. Der Feuchtigkeitsgehalt scheint von grösserem Einfluss zu sein, als der Barometerstand. In den vergleichbaren Linien 2 und 3, ferner 4, 5 und 6 ist eine Abnahme der Durchsichtigkeit für violettes Licht und Zunahme für rothes Licht bei zunehmender Feuchtigkeit erkennbar. Nur stimmt diese Ansicht nicht ganz mit Jansen's Beobachtung überein, der beim Wasserdampf nicht nur im Violett, sondern auch im Roth zahlreiche Absorptionslinien beobachtete.

Ich bemerke zum Schluss, dass man aus der Nichtwirkung des Violett auf Bromsilber keineswegs zu dem Schlusse berechtigt ist, dass diese Farbe in dem Beobachtungsmoment in Wirklichkeit ganz und gar gefehlt habe. Das Violett war stets vorhanden und wenn es auch öfter auf Bromsilber keine Wirkung übte, so offenbarte es sich dennoch dem Auge und dem für violettes Licht stärker als Bromsilber empfindlichen Jodbromsilber. Chlorsilber ist noch viel unempfindlicher als Bromsilber, daher kommt es, dass Roscoe und Thorp damit bei

Sonnenhöhen unter 10° gar keine chemische Wirkung des weissen Sonnenlichtes mehr beobachten konnten, während eine photographische Jodbromsilberplatte selbst noch bei Sonnenuntergang ein Momentbild der Sonne liefert.

Die vorliegenden Versuche geben nur Schwankungen der Farben an, welche an der Grenze der Empfänglichkeit des Bromsilbers liegen. Ueber die (sicher vorhandenen) Schwankungen in den mittleren Theilen des Spectrums (indigo, blau, grün) geben sie keine Auskunft. Es dürfte sich aber leicht ein Apparat construiren lassen, der auch diese Variationen photographisch notirt. Man denke sich einen Spectralapparat, der statt des Spaltes mit parallelen Kanten einen keilförmigen Spalt besitzt. Dieser wird ein ungleich helleres Spectrum liefern, welches nach der Keilspitze zu immer dunkler, aber auch dafür in seinen Spectrallinien schärfer wird. Die Helligkeit in den einzelnen Theilen wird der bezüglichen Breite der Spaltöffnung proportional sein. Exponirt man in solchem Spectralapparat eine photographische Platte, so wird das Spectrum in horizontaler Richtung um so weiter ausgedehnt sein, je kräftiger Roth und Violett wirken; aber auch in vertikaler Richtung werden sich die Wirkungen mehr oder weniger tief nach der dunklen Horizontalseite des Spectrums hin erstrecken, je nach der Intensität der Wirkung der Einzelfarben, und erlaubt die Entfernung, bis zu welcher solche Wirkung geht, direct einen Schluss auf die chemische Lichtstärke der betreffenden Farbe. Der Apparat dürfte am besten ohne Heliostat zu benutzen und auf die Sonne direct zu richten sein. Ich werde zur Zeit eine speciellere Beschreibung eines solchen Instrumentes liefern.

Berlin, den 5. Januar 1874.

---

31. J. Volhard: Ueber Sulfoharnstoff und Guanidin [1]).

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Jedem, der sich mit der Darstellung von Sulfoharnstoff aus Rhodanammonium befasste, wird es aufgefallen sein, dass das Rhodansalz bei der von Reynolds [2]) angegebenen Behandlung — mehrstündiges Erhitzen bei etwa 170° — nur zum kleinen Theil in den isomeren Sulfoharnstoff übergeht. Wenn die hohe Temperatur eine Umlagerung der elementaren Atome des Rhodanammoniums veranlasst, so sollte man denken, dass durch das Fortwirken der gleichen Ursache zuletzt die ganze Menge des Rhodansalzes in den isomeren Körper umge-

[1]) Der Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. mitgetheilt in der Sitzung vom 3. Jan. 1874.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. 150, 226.

wandelt werden müsste. Dies ist aber, wie gesagt, nicht der Fall. Ob man zwei oder fünf oder sechs Stunden die angegebene Temperatur erhält, die Ausbeute bleibt sich ziemlich gleich.

Diese auffällige Erscheinung findet eine Erklärung in dem merkwürdigen Verhalten des Sulfoharnstoffs bei hoher Temperatur. Erhält man nämlich Sulfoharnstoff während einiger Stunden bei 160—170°, so wird er in Rhodanammonium zurückverwandelt. Eine durch mehrstündiges Erhitzen bei 150—170° bereitete Schmelze enthält daher immer die beiden Körper, Sulfoharnstoff und Rhodanammonium, gleichgültig, welchen von beiden Körpern man anfänglich anwendete. In dem gleichen Paraffinbad, dessen Temperatur zwischen 160 und 170° gehalten wurde, erhitzte ich eine Anzahl von Reagirröhren, die mit je gleichen Mengen Rhodanammonium oder Sulfoharnstoff beschickt waren. Die Schmelzen wurden nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die Lösungen auf bestimmtes Volum gebracht. Mittelst eines weiter unten zu beschreibenden Titrirverfahrens wurde sodann der Gehalt an Sulfoharnstoff in den verschiedenen Proben ermittelt. Die Schmelzen enthielten Sulfoharnstoff in Prozenten der angewendeten trockenen Substanz:

aus Rhodanammonium

nach	1stündigem	Erhitzen		17.2
-	2	-	-	17.7
-	3	-	-	17.7,

aus Sulfoharnstoff

nach 3stündigem Erhitzen 34.

Offenbar ist der wechselseitige Uebergang des einen Körpers in den andern ein den Dissociations-Erscheinungen ähnlicher Vorgang. Wie bei diesen, tritt wohl auch hier nach einiger Zeit ein Zustand des Gleichgewichts ein, bei welchem in der Zeiteinheit ebensoviel Rhodanammonium in Sulfoharnstoff, als Sulfoharnstoff in Rhodanammonium übergeht.

Es kommt übrigens noch ein Umstand hinzu, welcher die Anhäufung des Sulfoharnstoffs in der Schmelze verhindert; dies ist seine leichte Zersetzbarkeit. Man kann Rhodanammonium nicht schmelzen, ohne dass durch Zersetzen ein Gewichtsverlust stattfindet, und bei der Behandlung desselben in der angegebenen Weise beträgt der Gewichtsverlust, selbst wenn man die Temperatur nie über 160° steigen lässt, immer mindestens 3 Procent, bei 170° steigt er oft auf 5 und 6 Prozent. Dieser Gewichtsverlust rührt von einer Zersetzung des gebildeten Sulfoharnstoffs her. Er ist um so geringer, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Die von Reynolds angegebene Temperatur ist unnöthig hoch. Es genügt zur Erzeugung des Sulfoharnstoffs, das Rhodansalz eben im Schmelzen zu erhalten.

Das Maximum des aus der Schmelze gewinnbaren Sulfoharnstoffs erfährt man annäherd, wenn man eine abgewogene Probe der erhaltenen Schmelze zerreibt und mit soviel kaltem Wasser anrührt, als zu ihrer völligen Lösung nöthig wäre, wenn sie nur aus Rhodanammonium bestände, das ist etwa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes. Der Sulfoharnstoff bleibt zum grössten Theil ungelöst. Nach dem Absaugen der Lösung lässt man ihn auf einer Gypsplatte ausgebreitet trocken werden. Diese Behandlung der Schmelze ist auch bei grösseren Mengen dem von Reynolds angegebenen Verfahren vorzuziehen.

54 Grm. Rhodanammonium wurden in einem Kölbchen geschmolzen; dabei stieg die Temperatur während einiger Augenblicke bis 160; die Schmelze wurde dann 9 Stunden lang bei 135 bis 145° erhalten; beim Auflösen blieben 12 Grm. oder 22 pCt. Sulfoharnstoff.

23.3 Grm. Rhodanammonium, 2 Stunden bei 170° erhitzt, hinterliessen 4.5 Grm. oder 19 pCt. Sulfoharnstoff.

Wird die von dem auskrystallisirten Sulfoharnstoff abgesaugte Mutterlauge etwas eingedampft, so liefert sie beim Erkalten und längerem Stehen noch eine weitere Krystallisation von Sulfoharnstoff, die dem Aussehen nach sehr beträchtlich erscheint, da die langen Nadeln die Flüssigkeit so durchziehen, dass sie erstarrt. Wenn jedoch die Mutterlauge auf dem Trichter abgesaugt ist, so bleibt so wenig zurück, dass eine besondere Verarbeitung nicht lohnt. Man kann die Mutterlauge, da sie mindestens noch zwei Drittel des angewendeten Rhodanammoniums enthält, auch geradezu bei gelinder Wärme eintrocknen, entwässern und der ganzen Operation zur Gewinnung von Sulfoharnstoff von neuem unterziehen. Ich habe das mit einer grösseren Menge von Rhodanammonium wirklich ausgeführt und die Mutterlaugen immer wieder verschmolzen.

Bei dieser fortgesetzten Verarbeitung der Rhodanammonium-Mutterlaugen auf Sulfoharnstoff nahm die Ausbeute an Sulfoharnstoff rasch ab, und schliesslich konnte aus der Schmelze Sulfoharnstoff gar nicht mehr erhalten werden, obwohl sich die Lösung ganz wie eine Rhodanammoniumlösung verhielt, mit Alkalien reichlich Ammoniak entwickelte und mit Eisensalzen höchst intensive Rhodanreaction gab. Um die Natur des rückständigen Salzgemisches zu erforschen, wurde die Lösung etwas eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die anschiessenden Krystalle gaben sich schon durch ihr äusseres Ansehen als ganz verschieden von Sulfoharnstoff, wie von Rhodanammonium zu erkennen. Breite, sehr dünne, stark glänzende, biegsame Krystallblätter, die sich nach dem Trocknen fettig anfühlten, leichter schmelzbar als Sulfoharnstoff, in Wasser äusserst leicht löslich, aber doch nicht zerfliesslich wie Rhodanammonium. Der neue Körper wurde als Rhodansalz einer sehr stickstoffreichen Basis erkannt. Um die Basis dieses Salzes abzuscheiden, wurde die wässerige Lösung

des Salzes mit schwefelsaurem Silber zersetzt; das so erhaltene schwefelsaure Salz, durch Aetzbaryt von Schwefelsäure befreit, gab eine stark alkalische Lösung, die auch nach langem Kochen und Eindampfen ihre alkalische Reaction behielt, in concentrirtem Zustand ätzende Eigenschaften zeigte, Kohlensäure aus der Luft anzog und nach Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und hinlänglichem Eindampfen ein in schönen Quadratoctaëdern anschiessendes kohlensaures Salz lieferte. Letzteres löste sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Das salzsaure Salz, leicht löslich in Alkohol, auch nach Zusatz von Aether, gab mit Platin- und mit Goldchlorid schön krystallisirende Doppelsalze. Nach diesen Eigenschaften und der Entstehungsweise des Körpers konnte die Basis dieses Salzes nichts Anders sein, als Guanidin[1]). Dies wurde auch durch die Säurebestimmung im Rhodanat[2]), die Bestimmung des Gold- und Platingehaltes der Doppelsalze, sowie durch Bestimmung des Stickstoffs im kohlensauren Salz bestätigt.

Nachdem die Natur des aus den Mutterlaugen des Sulfoharnstoffs erhaltenen Salzes erkannt war, musste sich sofort der Gedanke aufdrängen, die Zersetzung des Rhodanammoniums oder des Sulfoharnstoffs zur Darstellung des durch Zusammensetzung und Eigenschaften, sowie durch seine Beziehungen zu den stickstoffhaltigen Produkten des thierischen Stoffwechsels, so ausserordentlich interessanten Guanidins zu benutzen. Meine Versuche in dieser Beziehung hatten ein so vollständig befriedigendes Ergebniss, dass man nunmehr diesen Körper mit geringer Mühe und kaum nennenswerthen Kosten in jeder beliebigen Menge gewinnen kann.

Ich habe bereits erwähnt, dass das Rhodanammonium, es einige Zeit im Schmelzen erhalten wird, immer einen Gewichtsverlust erleidet. Die Grösse dieses Verlustes ist bei gleichbleibender Temperatur abhängig von der Dauer des Erhitzens. Die Ursache desselben ist eben der Zersetzungsprocess, welchem das Rhodanguanidin seine Entstehung verdankt.

---

[1]) Die Bildung von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin aus Rhodanammonium ist gleichzeitig von Hrn. Delitsch beobachtet worden, vgl. dessen vorläufige Notiz Journal für pract. Chemie (2) 8, 240.

[2]) Diese Bestimmung ist sehr leicht auszuführen mittelst titrirter Silberlösung. Da Rhodansilber in Wasser und Säuren ebenso unlöslich ist, wie Chlorsilber, lassen sich Rhodansalze zur Titrirung des Silbers sehr gut verwenden, dabei gibt die ausserordentlich intensive Farbenreaction, der diese Salze ihren Namen verdanken, einen Indicator von ganz ungemeiner Empfindlichkeit ab. Vor der Chromsäurereaction hat dieser Indicator den grossen Vorzug, dass der färbende Körper löslich und in sauren Flüssigkeiten beständig ist. Mit der Ausarbeitung dieser Titrirmethode und der Prüfung ihrer Anwendbarkeit zur massanalytischen Bestimmung verschiedener durch Silber fällbarer Stoffe bin ich noch beschäftigt, und behalte ich mir weitere Mittheilungen hierüber vor.

Bei fortgesetztem Erhitzen des Rhodanammoniums bei einer Temperatur, welche nicht höher ist, als die zu seiner Umwandlung in Sulfoharnstoff nöthige Temperatur, wird das Rhodansalz fast vollständig zersetzt, und der Menge nach das Hauptprodukt dieser Zersetzung ist rhodanwasserstoffsaures Guanidin.

Erhitzt man Rhodanammonium in einer mit Vorlage verbundenen Retorte, so sieht man, dass die Zersetzung schon beginnt, bevor noch der Schmelzpunkt desselben erreicht ist. Der obere Theil der Retorte erfüllt sich mit dicken, weissen Dämpfen, die sich als fast farbloses oder kaum gelblich gefärbtes krystallinisches Sublimat an die Glaswand anlegen. Bei fortgesetztem Erhitzen, selbst wenn die Temperatur von 170° nie überschritten wird, vermehrt sich allmählig die Menge des krystallinischen Sublimates, zugleich geht seine Farbe durch entschiedenes Gelb nach und nach in feuriges Orange über, und schliesslich findet man den ganzen Hals der Retorte, sowie die untere Hälfte der Vorlage mit einer dicken orangerothen Krystallkruste überzogen. Der Vorgang ist ziemlich der gleiche, ob man die Temperatur bei 170° erhält oder sie auf 180° steigert; bei 185—190° etwa beginnt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff sich bemerklich zu machen, der in niederer Temperatur nicht wahrzunehmen ist.

Es ist, wie gesagt, um das Rhodanammonium fast vollständig zu zersetzen, nicht nöthig, die Temperatur über 170° zu steigern, und ich habe Grund zu glauben, dass bei dieser niederen Temperatur die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch muss dann das Erhitzen etwa 100 bis 120 Stunden fortgesetzt werden. Steigert man die Temperatur auf etwa 180—185°, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden.

Der Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus rhodanwasserstoffsaurem Guanidin.

Gasförmige Zersetzungsprodukte treten, wenn die Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen gehalten wird, bei dieser Zersetzung des Rhodanammoniums nicht auf.

Das krystallinische Sublimat raucht, wenn man es an die Luft bringt, und verbreitet einen starken Schwefelammoniumgeruch. Es löst sich leicht in kaltem Wasser mit rothgelber, bei starker Verdünnung etwas bräunlicher Farbe. Beim Kochen wird diese Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast farblos und gibt dann mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction. Mit Salzsäure versetzt, wird sie milchig, wie wenn sich Schwefel ausgeschieden hätte, nach einiger Zeit sammeln sich am Boden rothbraune Oeltropfen an. Mit Zinkvitriol gibt die wässrige Lösung des rothen Sublimates einen hellgelben, mit Bleisalzen einen rothen, mit Quecksilberchlorid bei starker Verdünnung einen bräunlich gelben, mit Silberlösung einen braunschwarzen Niederschlag. Alle diese Niederschläge verwandeln sich,

wenn sie mit der Flüssigkeit, aus der sie entstanden, erwärmt werden, in die entsprechenden Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff. Durch diese Reactionen wird das orangefarbige Sublimat als Schwefelkohlenstoffschwefelammonium, sulfokohlensaures oder trisulfocarbonsaures Ammoniak, als das rothwerdende Salz Zeise's gekennzeichnet.

Der Verlauf der Zersetzung des Rhodanammoniums wird durch die Natur der beiden dabei fast ausschliesslich entstehenden Zersetzungsprodukte, nämlich des Guanidinsalzes und des Ammoniumsulfocarbonates, vollständig erklärt. Sie verläuft im Sinn der folgenden Gleichung:

$$5\,CNSNH_4 = 2\,CNSCN_3H_6 + CS_3N_2H_8.$$

Dieser Gleichung entspricht ein Gewichtsverlust des Rhodanammoniums von 37.9 pCt. Bei den besseren Schmelzen, die durch 15—20stündiges Erhitzen auf etwa 185° erhalten waren, wurde ein Gewichtsverlust von 34 bis 38 pCt. gefunden.

Was den inneren Zusammenhang dieses Zersetzungsvorgangs anlangt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass das Rhodanammonium vor seiner Zersetzung in Sulfoharnstoff übergeht. Letzterer verhält sich offenbar beim Erhitzen so, wie er sich auch gegen Entschwefelungsmittel verhält, er verliert die Elemente des Schwefelwasserstoffs, um in Cyanamid überzugehen, welches im Moment seiner Bildung sich mit Rhodanammonium zu Rhodanguanidin vereinigt [1]). Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Cyanamid und Rhodanammonium sich wirklich, wie nach Erlenmeyer's Synthese des Guanidins zu erwarten war, mit einander zu Rhodanguanidin verbinden. Die beiden Körper wurden in trocknem Zustand zusammengebracht und bei 100° erhitzt. Das Rhodanammonium löste sich rasch in dem geschmolzenen Cyanamid zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nachdem die Masse während 10 Stunden im Wasserbad verblieben war, konnte nach dem später anzugebenden Verfahren leicht das durch seine alkalische Reaction, durch Krystallform, Verhalten beim Erhitzen und gegen Lösungsmittel so charakteristische kohlensaure Guanidin daraus abgeschieden werden.

Auch die Bildung des rothen Zeise'schen Salzes ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass dieses Salz eigentlich aus Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium besteht; die Lösung des sulfokohlensauren Ammoniaks zerfällt ja beim gelinden Erwärmen geradeauf in diese beiden Bestandtheile. Man muss daher annehmen,

---

[1]) Für den analogen Vorgang der Bildung von Triphenylguanidin aus Sulfocarbanilid geben Merz und Weith (Zeitschrift f. Chemie 1869, 585, eine andere Erklärung; ich halte es für wahrscheinlicher, dass die Zersetzung von den am leichtesten beweglichen Atomen der Verbindung ausgeht, dies sind nach dem ganzen Verhalten des Sulfoharnstoffs die Elemente des Schwefelwasserstoffs.

dass der aus dem Sulfoharnstoff sich abspaltende Schwefelwasserstoff sofort mit einem andern Theil des Rhodanammoniums unter Erzeugung von sulfokohlensaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Diese Umsetzungen finden in folgenden Gleichungen Ausdruck:

$$\underset{\text{Sulfoharnstoff.}}{CSN_2H_4} = H_2S + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN_2H_2}$$

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{CN_2H_2} + \underset{\text{Rhodanammonium.}}{CN.S.NH_4} = \underset{\text{Rhodanwasserstoff-Guanidin.}}{CNS.CN_3H_6}$$

$$\underset{\text{Rhodanammonium.}}{CSN_2H_4} + \begin{matrix} H_2S \\ H_2S \end{matrix} = \underset{\text{Sulfokohlens. Ammoniak.}}{CS\left\{\begin{matrix} SNH_4 \\ SNH_4 \end{matrix}\right.}.$$

Zur Darstellung von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin erhält man also wohlgetrocknetes Schwefelcyanammonium in einem Kolben oder in einer Retorte mit Vorlage und eingesenktem Thermometer während etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 180 bis 190°. Dass die Operation gut gelungen, erkennt man sofort an dem Aussehen der erkalteten Schmelze. Diese ist durch und durch von grossen fast farblosen Krystallblättern durchzogen, die, wie es scheint, die gleiche Krystallform haben, wie das aus wässrigen Lösung krystallisirte Salz; die ganze Masse ist von grünlicher Farbe und zeigt beim Zerschlagen Höhlungen, die mit farblosen, stark glänzenden, prismatischen und blättrigen Krystallen erfüllt sind. Sie löst sich äusserst leicht in wenig mehr, als ihrem gleichen Gewicht kalten Wassers, unter Hinterlassung eines der Menge nach sehr geringen grauen, flockigen Schlammes.

Die wässerige Lösung etwas abgedampft, gesteht beim Erkalten zu einer Masse dünner Krystallblätter von den schon erwähnten Eigenschaften. In der Flüssigkeit erscheinen die Krystalle farblos; nach dem Abfiltriren und Trocknen zeigen sie jedoch einen Stich in's Gelbliche. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen weitere Krystallisationen der gleichen Substanz, nur mehr gelb bis braun gefärbt. Wenn man lange genug erhitzt hatte, krystallisirt die Mutterlauge fast bis auf den letzten Tropfen in der gleichen Weise. Wurde das Erhitzen zu früh unterbrochen, so bedecken sich die aus der Mutterlauge anschiessenden Krystalle, wenn sie an der Luft liegen, mit einer schimmelartigen Efflorescenz, die aus kleinen Nadeln von Rhodanammonium und Sulfoharnstoff besteht.

Das auskrystallisirte rhodanwasserstoffsaure Guanidin wird durch längere Digestion seiner wässrigen Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist in vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystallblättern erhalten.

Um aus dem Rhodansalz andere Guanidinsalze zu bereiten, ist es zweckmässig, dasselbe durch Umsetzung mit kohlensaurem Kali in

kohlensaures Salz zu verwandeln. Vermischt man äquivalente Mengen dieser Salze, beide in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten kohlensaures Guanidin in grossen sechseitigen Tafeln aus. Das so erhaltene Salz ist jedoch von einem hartnäckig anhaftenden Kaligehalt durch öfteres Umkrystallisiren nur schwierig zu befreien. Dampft man die Mischung von kohlensaurem Kali und Rhodanguanidin bis nahe zur Trockniss ab und kocht den Rückstand mit Weingeist aus, so bleibt das kohlensaure Guanidin als weisses Pulver zurück, das nur eine minimale Spur von kohlensaurem Kali enthält; durch einmalige Krystallisation aus Wasser wird es in kleinen Krystallen der charakteristischen Form vollkommen rein erhalten.

Man gewinnt so etwa 70 pCt. des aus der angewendeten Menge Rhodanguanidins berechneten kohlensauren Salzes. Der alkoholische Auszug scheidet bei längerem Stehen noch etwas kohlensaures Guanidin ab; dasselbe ist stark kalihaltig und wird zweckmässig bei einer folgenden Darstellung mitverarbeitet. Auch wird etwas Guanidin zersetzt. Beim Einkochen des Rhodansalzes mit kohlensaurem Kali entweicht anfänglich etwas Ammoniak; durch längeres Kochen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali wird das Guanidin unter fortwährender Ammoniakentwickelung zerstört.

Es scheint mir bemerkenswerth, dass kohlensaures Natron, in gleicher Weise angewendet, sich mit Rhodanguanidin nicht umsetzt; der mit Weingeist ausgezogene Abdampfungsrückstand enthielt nur kohlensaures Natron.

Die Bildung des Rhodanwasserstoffguanidins wirft ein neues Licht auf die Entstehung der merkwürdigen Zersetzungsprodukte des Rhodanammoniums, welche v. Liebig vor längerer Zeit untersuchte. Der Rückstand, welchen man bei noch länger anhaltendem Erhitzen des Rhodanammoniums erhält, Liebig's Melam, ist offenbar ein Zersetzungsprodukt des Rhodanguanidins. Denkt man sich den gleichen Vorgang, dem das Guanidinsalz seine Entstehung verdankt, nochmals wiederholt, aus der Zusammensetzung des Rhodanguanidins die Elemente des Schwefelwasserstoffs weggenommen, so bleibt ein polymeres Cyanamid.

$$CNSCN_3H_6 - H_2S = C_2N_4H_4.$$

Die Zusammensetzung des Melams kommt der eines Cyanamids sehr nahe; durch wiederholt abwechselndes Auskochen mit Wasser und trockenes Erhitzen des ausgekochten Rückstandes erhält man daraus immer von Neuem kleine Mengen von Melamin; es geht zum grössten Theil in Melamin über, wenn man es mit Ammoniakwasser in zugeschmolzenen Röhren bei 150° erhitzt. Bekanntlich hat v. Liebig aus diesem Melam eine Reihe von merkwürdigen Zersetzungspro-

dukten dargestellt. Ich habe die meisten dieser Körper eingehend untersucht, die Arbeit ist jedoch noch nicht ganz zum Abschluss gekommen. Nur folgende Punkte möchte ich hervorheben.

Da die nach den verschiedenen Angaben bereiteten ammelidartigen Körper sich verschieden zeigten, suchte ich nach einer neuen Methode, und es ist mir gelungen, ein Verfahren zu finden, welches constant ein gleichartiges Produkt liefert. Dasselbe hat die Zusammensetzung, welche Gerhardt dem Ammelid zuschreibt. Es verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit fast allen Basen zu Salzen. Die Salze mit schweren Metalloxyden sind im Wasser unlöslich, die mit alkalischen Basen löslich und krystallisirbar; namentlich die Salze mit Kalk, Magnesia und Baryt krystallisiren schön und zeigen constante Zusammensetzung.

Wird der Rückstand, welcher bei starkem und bis zum Aufhören der Gasentwicklung anhaltendem Calciniren des Melams bleibt, mit Kalihydrat geschmolzen, so erhält man bekanntlich cyansaures Kali. Ich habe gefunden, dass er durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali fast reines Mellonkalium liefert, welches durch Umkrystalliren unter Zusatz von etwas Essigsäure sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten wird. Es ist dies eine sehr einfache, ergiebige und leicht ausführbare Methode der Darstellung dieses merkwürdigen Körpers. Löst man den erwähnten Rückstand in heisser concentrirter Kali- oder Natronlauge, so erhält man sofort sehr schöne Krystallisationen der Salze der von Henneberg als Cyamelursäure beschriebenen Säure.

Ich hoffe, über diese Körper in Kurzem eingehendere Mittheilungen machen zu können.

---

32. J. Volhard: Ueber Cyanamid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Eine leicht ausführbare und ergiebige Methode zur Darstellung von Cyanamid erscheint ganz besonders wünschenswerth, da dasselbe durch seine nahen Beziehungen zu den meisten stickstoffreichen Ausscheidungsprodukten des Thierkörpers ein hohes Interesse bietet und namentlich für die synthetischen Untersuchungen in dieser Richtung von hervorragender Wichtigkeit ist; ich erinnere nur daran, dass die Harnsäure und viele ihrer Derivate als Cyanamidverbindungen betrachtet werden, und dass das Kreatin, wie ich nachgewiesen habe durch direkte Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin synthetisch gebildet wird.

Bei der Entschweflung des Sulfoharnstoffs mittelst Metalloxyden

erhielt Hofmann[1]) nur das dem Cyanamid polymere Dicyandiamid; er erklärte aber ganz richtig die Bildung, sowohl dieses Körpers, als auch der aus den substituirten Sulfoharnstoffen erhaltenen Entschwefelungsprodukte aus der Umwandlung von Sulfoharnstoff in Cyanamid. Neuerdings wies Baumann[2]) nach, dass in der That durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff Cyanamid gebildet wird; er zeigte, dass die mittelst Quecksilberoxyd entschwefelte alkoholische Lösung mit Silber- und Kupfersalzen die Reactionen des Cyanamids giebt. Von dem Versuch, das Cyanamid in Substanz aus dieser Lösung darzustellen, liess sich Baumann vermuthlich durch unrichtige Angaben der Entdecker[3]) des Cyanamids über das Verhalten desselben beim Erhitzen der wässerigen Lösung abschrecken.

Sehr viel leichter, als die alkoholische Lösung wird, wie ich gefunden habe, die wässerige Lösung des Sulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd entschwefelt. Mit gelbem Quecksilberoxyd bei nicht allzu niederer Temperatur, bei 15° schon, ist die Reaction eine augenblickliche, das Oxyd wird momentan schwarz und bei genügendem Zusatz von Quecksilberoxyd wird aller Schwefel des Schwefelharnstoffs sofort als Schwefelquecksilber ausgeschieden. Wendet man eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte wässrige Lösung von reinem Sulfoharnstoff und ein sorgfältig ausgewaschenes Quecksilberoxyd an, das in Wasser aufgeschlämmt ist, und lässt man sich die nöthige Zeit, das Oxyd langsam und allmälig in kleinen Antheilen einzutragen, so enthält die entschwefelte Lösung fast nur Cyanamid. Man erreicht denselben Erfolg auch mit rothem Quecksilberoxyd, wenn man dieses zuvor schlämmt und mit Wasser angerührt, einträgt oder mit der wässrigen Lösung des Sulfoharnstoffs längere Zeit abreibt, und zur Darstellung grösserer Mengen von Cyanamid hat dasselbe vor dem gelben manchen Vorzug: es wirkt weniger energisch und erspart das immerhin lästige Auswaschen.

Auch ich wurde Anfangs durch die vorgefasste Meinung von der leichten Veränderlichkeit der Cyanamidlösung zu einer Reihe von Versuchen geführt, das Cyanamid aus seiner Lösung in Wasser an ein leichter flüchtiges und indifferentes Lösungsmittel zu übertragen. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether wird der wässrigen Lösung nur ein kleiner Theil des Cyanamids entzogen; auch gelang es nicht, die Hauptmasse des Cyanamids aus dem Wasser an Aether überzuführen, als ich die wässrige Lösung unter einer Aetherschicht gefrieren liess. Ich versuchte dann, das Wasser in anderer Weise fest zu machen, indem ich in die mit Aether überschichtete Lösung all-

---

[1]) Diese Ber. II, 605.
[2]) Ibid. VI, 1371.
[3]) Cloëz und Cannizzaro, Jahresbericht f. Chemie 1851, 882.

mählig soviel entwässertes Glaubersalz eintrug, bis sie bei einigem Stehen gänzlich erstarrte. Das Resultat war immer das gleiche: der Aether nahm nur etwa den achten bis sechsten Theil des vorhandenen Cyanamids auf. Als ich jedoch die wässrige Lösung nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure auf das Wasserbad setzte und sie bei heftig kochendem Wasser eindampfte, bis eine Probe beim Erkalten völlig erstarrte, zeigte sich, dass der Abdampfungsrückstand bei der Behandlung mit wenig absolutem Aether nur eine kleine Menge Dicyandiamid und etwas flockiges Gerinsel zurückliess. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb reines Cyanamid, in Aether völlig und leicht löslich. Aus 30 Grm. Sulfoharnstoff wurden so in verschiedenen Proben 8—10.5 Grm. bei 40° vollkommen geschmolzenes Cyanamid erhalten (die berechnete Menge wäre 16 Grm.).

Zum Gelingen der Operation ist es durchaus nothwendig, die angegebenen Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Namentlich muss man das Eintragen des Quecksilberoxydes nicht beeilen und für Reinheit und sorgfältige Vertheilung des Oxydes sorgen. Gelbes Oxyd, in trockenem Zustande eingetragen, giebt fast nur Dicyandiamid; auch bei dem rothen ist es sicherer, dasselbe feucht einzutragen.

Selbstverständlich ist ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd sorgsam zu vermeiden. Die Farbe des Quecksilberoxydes verschwindet jedoch in der von Schwefelquecksilber geschwärzten undurchsichtigen Masse sofort, auch wenn aller Sulfoharnstoff bereits zersetzt ist, und erst ein beträchtlicher Ueberschuss von Quecksilberoxyd macht sich durch bräunlichen Ton des Niederschlages bemerklich. In folgender Art gelingt es jedoch sehr leicht, die völlige Entschwefelung mit genügender Sicherheit zu erkennen. Man zieht von Zeit zu Zeit und am Ende der Operation vor jedem neuen Zusatz von Quecksilberoxyd eine kleine Probe, indem man mit einem Schnitzel Filtrirpapier die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Den neben dem schwarzen Schwefelquecksilberfleck entstehenden Wasserrand auf dem Papier betupft man mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber. Solange noch unzersetzter Sulfoharnstoff vorhanden ist, entsteht sofort ein schwarzer Fleck, und auch die geringste Spur von Sulfoharnstoff macht sich noch durch die nach einigen Augenblicken eintretende Bräunung des zuerst entstandenen hochgelben Fleckes von Cyanamid-Silber, die namentlich auf der Rückseite des Papiers leicht erkannt wird, auf's unzweideutigste bemerklich.

Die Reaction zwischen Sulfoharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung vollzieht sich so rasch, und die angegebene Probe ist so empfindlich, dass man sie recht gut zur Titrirung des Sulfoharnstoffs verwenden kann. Man lässt eine $\frac{1}{10}$ Silberlösung zu der mit Ammoniak versetzten Lösung von Sulfoharnstoff fliessen, bis die angegebene Probe die völlige Entschwefelung anzeigt.

Auch hier entsteht zuletzt ein Fleck, der vollkommen die Farbe des Cyanamidsilbers zeigt. Dies beweist zweierlei, einmal, dass auch in der ammoniakalischen Lösung durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs in erster Linie Cyanamid gebildet wird, und sodann, dass das Cyanamidsilber durch Sulfoharnstoff in Schwefelsilber übergeführt wird; was aus den Resten der beiden Körper wird, habe ich noch nicht untersucht.

---

33. V. Wartha: Vorläufige Mittheilung über die Herstellung constanter Normalflammen.

(Eingegangen am 21. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nicht nur die practische Photometrie, sondern eine Reihe von wissenschaftlich-experimentellen Disciplinen leiden bis dato empfindlichen Mangel an einer leicht herstellbaren, genau controllirbaren und wirklich constanten Lichtquelle.

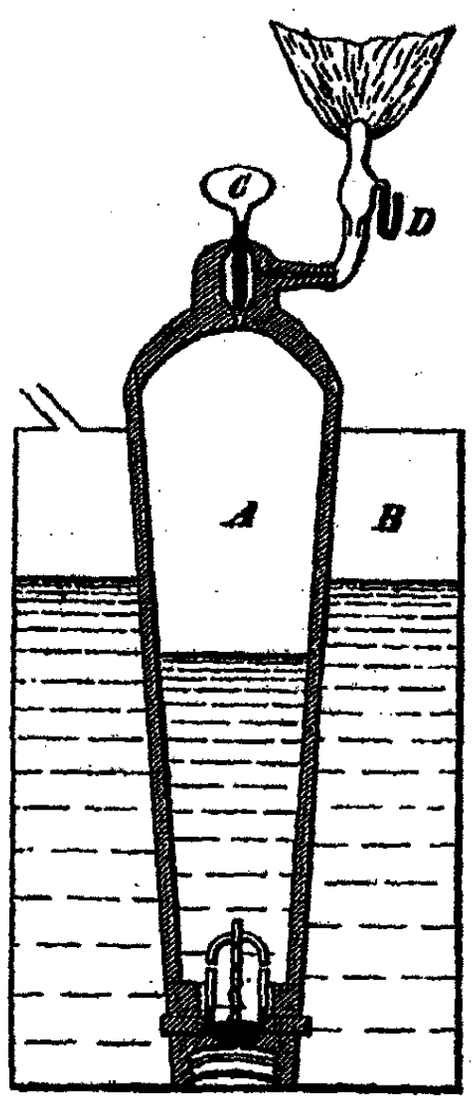
Bei den photometrischen Arbeiten zu Grunde gelegten sogenannten Normal-Kerzen oder der mit ca. 42 linearen Dimensionen construirten Carcel'schen Lampe mit Docht, wie sie gegenwärtig noch in Frankreich im Gebrauche ist, kann von Constanz natürlich nicht die Rede sein. Ebensowenig ist aber dem Practiker mit Gasen, so z. B. mit dem constante Zusammensetzung besitzenden Aethylen gedient, weil, abgesehen davon, dass zur jedesmaligen Darstellung desselben ziemlich complicirte chemische Operationen nöthig sind, die genaue Druck- und Temperaturregulirung bestimmter Gasvolumina mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Ich war nun darauf bedacht, einen Apparat zu construiren, der bei möglichst einfacher, leicht wiederherstellbarer Form stundenlang hindurch gleiche Quantitäten eines flüchtigen organischen Körpers von constanter Zusammensetzung consumirt. Aus der in Fig. I. ersichtlichen Zusammenstellung, die indess nur provisorischen Charakter besitzt, ist der von mir zu Vorversuchen benutzte Apparat ersichtlich. Als Brennmaterial verwendete ich am zweckmässigsten den in jeder Apotheke vorräthig gehaltenen gewöhnlichen Aethyläther.

Der Apparat besteht aus der Natterer'schen Flasche (*A*), wie dieselbe zur Herstellung flüssiger Kohlensäure dient; dieselbe befindet sich in einem mit Wasser theilweise gefüllten Blechgefässe *B*. *D* ist ein kleines Manometer, welches in Wasser-Millimetern den Druck angiebt, unter welchem der Aetherdampf zur Schnittbrenner-Oeffnung herausdiffundirt.

Bringt man nun das Wasser im Gefässe *B* zum Sieden, so wird der Druck im Innern des eisernen Gefässes (nach Regnault's Bestimmungen) 4950.81 Millim. betragen und, ist nur Aether genug vor-

handen[1]), stundenlang constant bleiben. Oeffnet man nun die feine Schraube *C* ein wenig, so diffundirt der Aetherdampf unter geringem Druck (3—4 Millim. Wasserdruck) zum Schnittbrenner heraus und brennt angezündet mit ruhiger, schön leuchtender, weisser Flamme, welche in ihrer Intensität dem gewöhnlichen Gaslichte sehr nahe steht.



Wie leicht einzusehen, ist man nun im Stande, Apparate zu construiren, die bei einem Eigengewicht von nur 100 bis 150 Grm. das Doppelte von dem nöthigen Druck unter oben erwähnten Umständen aushalten, und deren Consum auf empfindlichen Wagen bis auf Milligramme genau bestimmt werden kann. Wendet man Lochbrenner mit bekanntem Durchmesser an und bestimmt, wie jetzt bei den Normal-Kerzen üblich ist, die Höhe der Flamme, oder bringt man an der Lüftungsschraube eine einfache Theilung an, so kann man die Flammenstärke, Consum u. s. w. immer wieder herstellen und jederzeit controlliren. Für practische Zwecke wird es genügen, bei Angabe der Normalflamme zu bemerken, wie weit die Brenneröffnung ist, und aus welchem Metall der Brennerstift verfertigt war. Natürlich ist darauf zu sehen, dass der ganze Apparat eine constante Temperatur angenommen hat, was leicht zu erreichen ist. Ich bin mit der Construction einer Reihe derartiger handlicher Apparate zu den verschiedensten Zwecken beschäftigt.

Ich glaube, dass das beschriebene Instrument auch zur Bestimmung des Werthes oder der Feuergefährlichkeit des Petroleums dienen kann, und habe die Absicht, Versuche anzustellen, in wie fern dasselbe zur Bestimmung von Dampfdichten verwendbar ist.

---

[1]) Bei einer Flammenstärke, die einer guten Stearinkerze gleichkommt, ist der Consum ungefähr 30—40 C. C. Aether.

34. O. Hesse: Bemerkungen über Opiumbasen.

(Eingegangen am 21. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Mittheilung von Wright[1]) über Narceïn veranlasst mich, über eine Untersuchung desselben Gegenstandes zu berichten, mit welcher ich noch beschäftigt bin.

Zunächst habe ich gefunden, dass das Narceïn aus seiner Lösung in Wasser von 60° mit 2 Mol. H_2O krystallisirt, welche leicht bei 100° entweichen. Wird dann das Alkaloïd auf 115° erhitzt, so entlässt es weitere Mengen von Wasser, die, wenn die Temperatur auf etwa 140° steigt, schliesslich genau 1 Mol. betragen. Der nun erhaltene geschmolzene Rückstand ist kein Narceïn mehr.

Die geschmolzene Masse löst sich ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure; allein diese Lösung liefert weder beim Verdampfen, noch in anderer Weise Krystalle von Chlorhydrat, wie die angewandte Opiumbase. Der Abdampf-Rückstand ist amorph, löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird durch Ammoniak zersetzt, wobei sich die organische basische Substanz in Form von amorphen Flocken abscheidet.

Die in vorbezeichneter Weise erhaltene Substanz hat viel Aehnlichkeit mit dem von Wright aus salzsaurem Narceïn bei 100° erzielten Produkte; ob sie damit identisch ist, wird die weitere Untersuchung ergeben.

Hier, wie dort, wird aus dem Narceïn 1 Mol. Wasser abgeschieden und anscheinend die Zersetzung durch die Gleichung

$$C_{23}H_{29}NO_9 = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8$$

ausgedrückt.

Es hat sich aber herausgestellt, dass die Reaction, wenigstens in meinem Falle, nicht so einfach verläuft, als es hiernach den Anschein hat, indem es mir möglich war, aus dem Reactionsprodukte bei dessen näherer Untersuchung zwei wohl charakterisirte, allerdings amorphe Basen abzuscheiden, während die Gegenwart einer dritten basischen Substanz wahrscheinlich gemacht wird. Ausserdem ist in dem Reactionsprodukt eine Substanz enthalten, welche nicht zur Klasse der Alkaloïde gehört, und welche daran erkannt werden kann, dass sie mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung giebt, namentlich in alkoholischer Lösung. Dass fragliche Substanz nicht wohl Gallussäure sein kann, wie Pelletier vermuthete, dürfte schon daraus folgen, dass sie der sauren wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen werden kann.

Indem ich mir über das Narceïn weitere Mittheilung zu machen vorbehalte, glaube ich noch anführen zu sollen, dass ich auch mit den

[1]) Diese Ber. VI, S. 1551.

Untersuchungen über Papaverin, Cryptopin, Laudanin, Laudanosin und Mekonidin bezüglich ihres Verhaltens zu Licht, Säuren, Wasser etc., beschäftigt bin, und dass Hr. Prof. Falck in Marburg den physiologischen Theil dieser Untersuchungen übernommen hat.

---

35. H. Vohl: Notiz über die Nitroverbindungen des Inosits.

(Eingegangen am 22. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über den Inosit und seine Derivate (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. XCIX, S. 125 und Bd. CV, S. 330) habe ich die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure oder eines Gemisches von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure auf den wasserfreien Inosit einer nochmaligen Prüfung unterworfen und insofern von meinen früheren Beobachtungen abweichende Resultate erhalten, als ich nicht eine, sondern zwei Nitroverbindungen erhielt.

Wird wasserfreier Inosit fein pulverisirt allmählig unter beständigem Umrühren in concentrirte gut abgekühlte Salpetersäure (erstes Hydrat) oder in ein erkaltetes Gemisch von 1 V. Salpetersäure und 2 V. concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so erhält man in ersterem Falle eine klare Lösung ohne Gasentwickelung, welche mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, einen weissen sandigen Niederschlag erzeugt; im zweiten Falle dagegen tritt fast keine Lösung ein, sondern der Inosit quillt auf, und man erhält sofort eine sandig-krystallinische Masse.

Beide Methoden geben gleiche Produkte. Die mit Wasser ausgewaschene Substanz löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in rhombischen Tafeln und Säulen ab, welche, wie ich schon damals angegeben, aus Inosit bestehen, in welchem 6 Wasserstoff durch 6 Untersalpetersäure vertreten sind:

$$C_6H_6(NO_2)_6O_6 \text{ Hexanitroinosit.}$$

Die alkoholische Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten eine Krystallisation von schönen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht rein zu erhalten sind. Diese Substanz ist Trinitroinosit, $C_6H_9(NO_2)_3O_6$. Zwei übereinstimmende Analysen ergaben in 100 Gewichtstheilen Substanz:

		Analyse.		Theorie.
	C	24.98	24.99	25.09
	H	3.20	3.22	3.14
	N	4.89	4.85	4.88
	O	—	—	66.89
		33.07	33.06	100.00
O als Verlust		66.93	66.94	
		100.00	100.00.	

Die Mutterlauge des Trinitroinosits trocknete zu einer gummiähnlichen Masse ein, die mit Kalk eine dunkelrothe erdartige Substanz ergab. Mit Schwefelammonium behandelt, wurde Inosit regenerirt.

Cöln, 5. Januar 1874.

---

36. B. Niederstadt: Estremadura-Phosphorit.

(Eingegangen am 22. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit zwei bis drei Jahren wird zur Düngung des Erdbodens ein phosphorsäurehaltiges Mineral auf den Markt gebracht, welches von Spanien kommt. Es findet sich dort in der Provinz Estremadura, besonders bei Logroean, und wird bergmännisch gewonnen. Sowie es in den Handel kommt, sind es faustgrosse knollige Stücke von steinartiger Härte und gelbrother Farbe.

Die Mächtigkeit des Vorkommens und leichter Transport nach Hamburg haben es dort zu einem Einfuhrartikel gemacht, dessen Menge im Jahre 1872 über 11000 Kilo betrug, und von dem bereits mehr als 100 Schiffsladungen eingeführt wurden.

Vor dem Lahnphosphorit, der 3 bis 6 pCt. Eisenoxyd und bis 1.5 pCt. Thonerde enthält, besitzt dieses Mineral den schätzenswerthen Vorzug, dass es bei der kleinen Menge der eben angeführten Stoffe, welche sich darin findet, nicht dem Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in unlösliche ausgesetzt ist, was sonst stattfindet.

Dieser Gehalt an Phosphorsäure ist, wie die Untersuchungen zeigen, jedoch bedeutend herabgedrückt durch eine grössere Menge Quarz und erreicht nach dem Ausweis vieler Proben kaum mehr als 28 pCt.

Im Vergleich zu den sehr geschätzten Guanosorten, als Baker-, Curaçao-, Bolivia-Guano, welche noch mehr als 34 pCt. Phosphorsäure enthalten, ist dieser Gehalt um reichlich 6 pCt. geringer. Während daher letztgenannte ein Superphosphat von 14—16 pCt. löslicher Säure liefern, muss der Werth des Phosphorits ein so weit geringerer nach der Aufschliessung sein.

Das Superphosphat hat eine krümlich trockene Form. Stark schwankend ist der Gehalt an kohlensaurem Kalk, sogar manchmal mehr als 20 pCt. ausmachend, und macht die Aufschliessung ein um so grösseres Quantum an Säure nöthig.

Das Resultat der Analysen ergab:

Cargo „Porto Packet".

54.691	$Ca^3 P^2 O^8$	25.052	$P^2 O^5$
7.010	$Mg^3 P^2 O^8$	3.798	$P^2 O^5$
8.065	$Ca CO^3$		
1.200	$Ca SO^4$		
0.621	$Fe^2 O^3$		
0.165	$Al^2 O^3$		
1.520	$Ca Fl^2$		
Spur	Mn		
25.720	$Si O^2$		
0.250	$H^2 O$		
99.242.		28.850	$P^2 O^5$.

Cargo „Maria Sophia."

62.352	$Ca^3 P^2 O^8$	28.653	$P^2 O^5$
1.605	$Mg^3 P^2 O^8$	1.026	$P^2 O^5$
13.688	$Ca CO^3$		
2.440	$Ca SO^4$		
0.528	$Fe^2 O^3$		
0.985	$Al^2 O^3$		
1.204	$Ca Fl^2$		
16.412	$Si O^2$		
0.175	$H^2 O$		
99.389.		29.679	$P^2 O^5$.

Cargo „Catharina."

57.369	$Ca^3 P^2 O^8$	26.280	$P^2 O^5$
0.708	$Mg^3 P^2 O^8$	0.383	$P^2 O^5$
7.385	$Ca CO^3$		
1.599	$Ca SO^4$		
0.453	$Fe^2 O^3$		
0.405	$Al^2 O^3$		
1.822	$Ca Fl^2$		
29.428	$Si O^2$		
0.790	$H^2 O$		
99.959.		26.663	$P^2 O^5$.

Cargo „Stamboul."

59.594	$Ca^3 P^2 O^8$	27.300	$P^2 O^5$
3.977	$Mg^3 P^2 O^8$	2.155	$P^2 O^5$
13.327	$Ca CO^3$		
0.858	$Ca SO^4$		
0.910	$Fe^2 O^3$		
0.427	$Al^2 O^3$		
0.983	$Ca Fl^2$		
Spur	Mn		
19.164	$Si O^2$		
0.721	$H^2 O$		
99.961.		29.455	$P^2 O^5$.

37. J. V. Janovsky: Analyse eines Minerals von Orawicza.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 28. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Mineral, welches ich als derben Gehlenit beschrieb (Jhrg. VI Heft 19) kommt in Orawicza in abgerundeten Stücken (als Gerölle) vor; im Durchschnitte bemerkt man einen dunklen grünen Kern, der nach aussen zu mit einer olivinähnlichen derben grünen Masse (Gehlenit) umgeben ist; die Oberfläche des Minerals ist mit einer granatrothen Kruste (Samoit) überzogen, welche von dem olivinähnlichen Gehlenit ausgeht. — Der feinkörnige dunkelgrüne Kern, der von Hrn. Oberbergrath v. Zepharovich ebenfalls als Gehlenit bestimmt wurde, enthält, sowie der olivinähnliche äussere Gehlenit, Körner von Vesuvian eingesprengt. Diese V.-Körner sind kleiner, aber durchsichtiger, als die von mir beschriebenen und besitzen eine bläuliche Farbe. Es ist leider nicht möglich gewesen, diese eingesprengten V.-Körner so zu separiren, dass eine Analyse einen Werth gehabt hätte. Wohl aber gelang das bei dem dunkelgrünen Gehlenit, der mir auch von den feinen Körnern von Vesuvian möglichst befreit von Hrn. v. Zepharovich übergeben wurde.

Das spec. Gewicht betrug 3.01 (Vrba) — er enthält:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	30.73	—	16.39
Thonerde	22.24	10.363	10.49
Eisenoxyd	0.41	0.123	
Eisenoxydul	3.01	0.669	13.95
Kalk	37.93	10.837	
Magnesia	6.10	2.440	
Glühverlust	0.37		
	100.79		

woraus sich das Verhältniss $\dddot{Si} : \dddot{R} : R = 5 : 3 : 4$ herausstellt, welches zur Formel $R_8 R_2 \dot{Si}_5 O_{24}$ führt.

Dieser dunkelgrüne G. ist frischer und als noch unzersetzt zu betrachten; der ihn umgebende G., den ich früher beschrieb, ist sowohl nach den chemischen Merkmalen, als nach den Untersuchungen v. Zepharovich's ein schon theilweise zersetzter, und daher erklärt sich die bedeutende Abweichung der Analysen des vom Fassathal herrührenden G. und des olivinähnlichen von Orawicza, der dunkelgrüne ist dem vom Fassathal ähnlicher, er variirt nur im Eisenoxydulgehalt und im Magnesiagehalt wesentlich.

Ebenso verhält es sich mit den eingesprengten Vesuvianen; der in der Mitte eingeschlossene V. ist ganz unzersetzt, was jedoch nur durch die mineralogische Beschaffenheit constatirt werden konnte. —

Die chemische Analyse, welche eben da sehr interessant gewesen wäre, da man es mit unzersetztem Mineral zu thun hatte, musste aus oben angeführten Gründen unterbleiben.

Der im olivinähnlichen Gehlenit eingesprengte Vesuvian, den ich analysirt und beschrieben (Heft 19), zeigt, obzwar er zersetzt ist, eine Aehnlichkeit mit dem von Rammelsberg analysirten V. von Ciklowa, welcher Ort sich unweit von dem Fundorte des beschriebenen G. befindet. Dass er zersetzt ist, erhellt aus der Analyse (dem auffallend niedrigem Kalkgehalt) und seinen physikalischen Eigenschaften; er ist trübe und zeigt das niedrige spec. Gew. von 2.69 (Vrba) bis 2.703 (meine Bestimmung). Charakteristisch für diese beiden Gehlenite bleibt der hohe Eisen- und Magnesiagehalt.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass das den Gehlenit inkrustirende granatrothe Mineral nach v. Zepharovich als gleich mit dem von Dana bestimmten Samoit erkannt wurde. Vom chemischen Standpunkte aus ist das nur dann anzunehmen, wenn man bei der Classification nur die quantitative Vertretbarkeit anerkennt und die qualitative vernachlässigt. — Die Formel für Samoit und das von mir beschriebene Mineral ist $= R_2 Si_3 O_{12} + 10$ aq.; in dem letzteren aber verhält sich Fe : Al = 1 : 6 (siehe Heft 19). Dieses Mineral ist wohl als Zersetzungsprodukt des Gehlenits zu betrachten.

Prag, 20. Januar 1874.

---

38. Paul Jannasch: Oxydation der aus flüssigem synthetischem Dimethylbenzol erhaltenen Orthotoluylsäure mit Chromsäure.

(Eingegangen am 26. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Nachweis dafür, dass aus dem flüssigen Bromtoluol (aus Brom und Toluol) bei Vertretung des Broms durch Methyl und Oxydation desselben zur Carboxylgruppe die Orthotoluylsäure[1]), d. h. die der Salicylreihe zugehörige Toluylsäure entsteht, kann bereits einfach aus der Thatsache abgeleitet werden, dass man grosse Mengen des flüssigen Bromtoluols, welches sich sehr scharf vom krystallisirten unterscheidet, oxydirte und zeigte, dass hierbei keine Metabrombenzoësäure entsteht.

Dieser Versuch wurde wiederholt und mit peinlicher Sorgfalt in sehr grossem Massstabe ausgeführt (Hübner und Retschy Ann. Chem. 169, 33) und ergab, dass neben Parabrombenzoësäure, welche sich von dem krystallisirten Bromtoluol herleitet, keine Brombenzoësäure entsteht, weil die dem flüssigen Bromtoluol entsprechende Orthobrombenzoësäure unter diesen Umständen verbrennt.

---

[1]) Zeitschrift f. Ch. N. F. 7, 706. Ann. d. Ch. u. Ph. 170, 117.

Da hier der Beweis für die Natur der aus dem Orthomethyltoluol erhaltenen einbasischen Säure allein aus der Abwesenheit der Metabrombenzoesäure gezogen werden musste, so war es sehr erwünscht, diesen Beweis durch weitere Versuche sicher zu stellen. Man konnte zunächst gleiche Abkömmlige der drei Toluylsäuren bilden und diese vergleichen; da aber bisher keine der Toluylsäuren zu einer solchen Vergleichung hinreichend genau untersucht ist, so wäre eine solche Beweisführung zu weitläufig geworden.

Ich habe aus diesem Grunde einen anderen Beweis ausgeführt, indem ich zeigte, dass bei Oxydation der fraglichen Orthotoluylsäure mit Chromsäure nicht Isophtalsäure entsteht, sondern, wie bei dem erwähnten Beweis, eine leicht verbrennende Säure, hier jedenfalls Phtalsäure, gebildet wird, die also nur durch ihre Oxydationsprodukte nachweisbar war.

Obgleich ich nur mit einer kleinen Menge von Orthotoluylsäure arbeiten konnte, so ist bei sorgfältiger Ausführung des Versuches ein Uebersehen der Isophtalsäure, die theilweise auch wohl verbrennen wird, doch nicht zu befürchten. Man wird daher nachfolgendem Versuch seine Beweiskraft nicht absprechen dürfen. Verwendet wurde eine Säure, welche nicht ganz vollständig von Paratoluylsäure befreit war.

0.5 Gr. der bei 98—99° schmelzenden Säure wurden genau nach dem Verfahren von Fittig zur Bildung der Isophtalsäure oxydirt, d. h. mit 20 Th. Kaliumbichromat und 30 Th. concentrirter, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure gekocht. Nach ungefähr sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler war alle Säure so gut wie verschwunden. Ein durch ein Chlorcalciumrohr vor Wasserdampf geschützter Geissler'scher Kaliapparat nebst Kalirohr hatte um 0.15 Gr. an Gewicht durch Kohlensäureanhyrid zugenommen, und im Kochkolben konnte Essigsäure durch den blossen Geruch sicher erkannt werden. Nachdem die Flüssigkeit im Kolben erkaltet war, wurde ein chrombaltiger Rückstand im Gewicht von einigen Milligrammen abfiltrirt. Derselbe, mit Natronlauge ausgekocht, lieferte ein Filtrat, welches schwach angesäuert einen flockigen, unter dem Mikroskop sich als völlig amorph erweisenden Niederschlag absetzte. Diese höchst geringe Menge ausgeschiedener Säure wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und darauf mit c. 100cc Wasser anhaltend gekocht. Die Säure blieb so gut wie ungelöst; aus dem Filtrat derselben schied sich nach dem Erkalten nur ein gleichfalls amorpher, mit blossen Augen eben sichtbarer Niederschlag aus. Ich hatte demnach durch Oxydation der Orthotoluylsäure keine Isophtalsäure (Metaphtalsäure) erhalten; nur eine an und für sich ganz unbedeutende Menge von Terephtalsäure (Paraphtalsäure)

war entstanden, herrührend von einer geringen Verunreinigung der verwendeten Orthotoluylsäure.

Vielleicht bildet sich Phtalsäure, resp. Nitrophtalsäure durch Behandlung von Orthotoluylsäure mit einer mässig concentrirten Salpetersäure. Ich werde diesen Versuch bei Gelegenheit ausführen.

Göttingen, Januar 1874.

---

39. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und Constitution der Jodsäure.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die grosse Aehnlichkeit, welche die drei Körper Chlor, Brom und Jod, sowohl im freien Zustande, wie auch in ihren Wasserstoff- und Metallverbindungen und ebenfalls in manchen organischen Körpern zeigen, liesse vermuthen, dass sie sich auch gegen Sauerstoff in ähnlicher Art verhalten müssten. In der That zeigt sich aber in dieser Beziehung ein grosser Unterschied zwischen Chlor und Brom einerseits und Jod andererseits. Zwar lassen sich die wichtigsten Säuren dieser drei Körper durch dieselbe empirische Formel, RO_3H, ausdrücken; aber diese Säuren zeigen doch in fast allen chemischen und physikalischen Beziehungen so grosse Unterschiede, dass das Molekül der Jodsäure kaum denjenigen der Chlor- und der Bromsäure analog gebaut sein kann.

1. Die Leichtlöslichkeit der Salze der Chlor- und Bromsäure, der Mangel an sauren Salzen und die Unmöglichkeit, das Anhydrid direkt aus dem Hydrat darzustellen deuten zweifellos auf den einbasischen Charakter dieser Säuren (wenn man überhaupt solche Säuren annehmen darf).

Bei der Jodsäure ist es aber ganz anders: die Mehrzahl der Salze sind sehr schwerlöslich; mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugsweise saure Salze, und ihr Anhydrid lässt sich leicht direkt durch Erwärmung des Hydrats darstellen, — Eigenschaften, welche wir als charakteristisch für die mehrbasischen Säuren betrachten.

2. Die Jodsäure krystallisirt in rhombischen Krystallen und ist in der That isomorph mit den zweibasischen Säuren, Bernsteinsäure und Itakonsäure. Die krystallographischen Constanten dieser drei Säuren sind nämlich nach Hrn. Rammelsberg's kryst. Chemie die folgenden:

	a :	b :	c	
Itakonsäure	0.581 :	1 :	1.255	Baup,
	0.590 :	1 :	1.281	Schabus,
Jodsäure	0.589 :	1 :	1.190	Rammelsberg.
Bernsteinsäure	0.574 :	1 :	½.1.197	

Zwischen den Salzen der Jodsäure und denjenigen der Chlor- un Bromsäure ist mir nur ein Fall von Isomorphie bekannt, nämlich diejenige der Bariumsalze; aber das Molekül dieser Salze muss wegen der Gegenwart von Barium zwei Atome der Haloide enthalten und erhält demnach dieselbe Zusammensetzung, man mag der Jodsäure das gewöhnliche Molekül oder das doppelte beilegen.

3. Die Affinitätsverhältnisse, sowie sie aus der Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Chlors, Broms und Jods sich herausstellen, deuten ebenfalls auf einen reellen Unterschied zwischen der Constitution der Jodsäure und derjenigen der beiden anderen Säuren. Ich gebe hier nach meinen Affinitätstafeln (Berichte VI, 1533) die Wärmetönung bei der Bildung wässriger Lösungen sowohl der Wasserstoff-, als der Sauerstoffsäuren dieser drei Körper.

R	(R, H, Aq)	(R, O^3, H, Aq)
Cl	39320°	23940°
Br	28380	12420
J	13170	55710

Die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren nimmt demnach mit der wachsenden Atomzahl des Radicals ab; dasselbe Verhalten zeigen die Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms; aber das Jod zeigt in der Jodsäure ein ganz abweichendes Verhalten, indem die Wärmetönung gar mehr als das Doppelte derjenigen der Chlorsäure wird. Es zeigt sich dieses noch deutlicher aus der Differenz der Zahlen der beiden Säuregruppen.

Es ist nämlich

$$(R, O^3, H, Aq) - (R, H, Aq) = (RHAq, O^3),$$

d. h. wenn die Wärmetönung der Wasserstoffsäure von derjenigen der Sauerstoffsäure abgezogen wird, resultirt die Wärmetönung, welche einer Oxydation entspricht, die die Wasserstoffsäure in die Sauerstoffsäure überführen würde. Nun ist nach den oben mitgetheilten Zahlen

R	(RHAq, O^3)
Cl	— 15380°
Br	— 15960
J	+ 42540

Wenn demnach eine Lösung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure durch freien Sauerstoff in die entsprechenden Sauerstoffsäuren sich überführen liesse, so würde die Wärmetönung in beiden Fällen gleich gross sein und zwar negativ, im Mittel — 58670°. Die Ueberführung der Jodwasserstoffsäure in Jodsäure wird aber von einer

um 42540° + 15670° = 58210° grösseren Wärmetönung begleitet; es ist demnach einleuchtend, dass in dem letzten Falle ganz andere Reactionen stattfinden müssen, als im ersten, und dass der Jodsäure eine andere Constitution entspricht, als diejenige der Chlor- und Bromsäure.

4. Fasst man die Jodsäure nach dem hier Entwickelten als zweibasische Säure auf, indem man ihr gewöhnliches Molekül verdoppelt, dann zeigt ihre Formel eine eigenthümliche Uebereinstimmung mit derjenigen der Ueberjodsäure. Wir erhalten dann

Jodsäure $J . JO_6 H_2$

Ueberjodsäure $H_3 . JO_6 H_2$,

d. h. es entsteht die Ueberjodsäure durch Substitution von drei Wasserstoffatomen an Stelle des einen Jodatoms der Jodsäure. Eine solche Substitution würde bei der anerkannten Trivalenz des Jods nichts Befremdendes darbieten.

Angenommen, es sei eine solche Ableitung der Ueberjodsäure berechtigt, dann würde das eigenthümliche Verhalten derselben gegen Basen natürliche Erklärung finden. Es behält die Ueberjodsäure den zweibasischen Charakter der Jodsäure bei, und die normalen Salze erhalten demnach eine dem Natronsalze

$H_3 JO_6 Na_2$

entsprechende Formel. Es umfasst diese Formel die grosse Gruppe der sogenannten Halb-Perjodate Rammelsberg's. Die durch Substitution anstatt des einen Jodatoms der Jodsäure eingetretenen drei Wasserstoffatome lassen sich aber auch durch Metall theilweise oder vollständig ersetzen, und es entsteht dadurch die grosse Anzahl von sogenannten basischen Salzen der Ueberjodsäure.

Ich habe schon früher entwickelt (Berichte VI, S. 2), dass die Wärmetönung bei der Neutralisation zu demselben Resultate führt, indem der Ersatz der ersten zwei Wasserstoffatome durch Natrium die normale Neutralisationswärme der Säuren giebt. (Man vergleiche auch meine Untersuchung über die Säuren des Phosphors und über die Arsensäure in Pogg. Ann. CXL, S. 90—114).

5. Schliesslich will ich noch an meine vor Kurzem in diesen Berichten mitgetheilten Untersuchungen über das specifische Gewicht und Volumen der Jodsäure- und Ueberjodsäurelösungen erinnern. Wird Ueberjodsäure in Wasser gelöst, so vergrössert sich das Volumen des Wassers constant um 60 Cubikcentimeter für jedes gelöste Molekül oder 228 Grm. Ueberjodsäure (indem H = 1 Grm.). Wird dagegen Jodsäure in Wasser gelöst, dann ist die Vergrösserung des Wasservolumens etwas stärker für die concentrirten, als für die verdünnten Lösungen; für jede 176 Grm. Jodsäure oder ein Mol. $JO_3 H$ variirt die Grösse von 34 bis 27 Cubikcentimeter, wenn die Wassermenge um 10 bis 320 Mol. steigt.

Der mittlere Werth ist aber gerade die Hälfte desjenigen, welcher einem Mol. Ueberjodsäure entspricht, und in der That findet man für die beiden Lösungen

$$H_3 J O_6 H_2 + 80 H_2 O$$
$$J J O_6 H_2 + 80 H_2 O$$

genau dasselbe Volumen, nämlich 1499.9 und 1500.2, sodass bei dieser Wassermenge 1 Mol. Ueberjodsäure und ein Doppelmolekül Jodsäure genau dasselbe Volumen einnehmen. Bei grösserer Concentration ist das Volumen der Ueberjodsäurelösung etwas geringer, bei geringer Concentration etwas grösser, als die entsprechende Lösung der Jodsäure.

Nach dem Entwickelten darf man wohl annehmen, dass die Jodsäure eine zweibasische Säure ist, und dass ihr Molekül durch die Formel $J_2 O_6 H_2$ auszudrücken ist.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Januar 1874.

40. M. Traube: Zur Theorie der Fermentwirkungen.

(Aus einem Briefe an Prof. Hofmann; eingegangen am 31. Januar.)

In meiner Abhandlung „Theorie der Fermentwirkungen" (Berlin 1858) erklärte ich die Wirkung der Hefe und ähnlicher Fermente durch ihre Anziehung zum Sauerstoff Von dieser Erklärung ausgehend, vermuthete ich, dass auch anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoff begabte Substanzen unter Umständen eine ähnliche Wirkung, wie Hefe, auf den Zucker müssten ausüben können. Eine Reihe von Versuchen mit derartigen Körpern bei verschiedenen Temperaturen führte in der That zu dem Ergebniss, dass Platin im Zustande feinster Vertheilung, als Platinmohr, bei einer Temperatur von ca. 150—160° Zucker in wässeriger Lösung spaltet. Es bildet sich einerseits reine Kohlensäure, andererseits ein flüchtiger, in seinem Geruch an Essigäther erinnernder Körper, der in Wasser reichlich löslich ist, durch Chlorcalcium in Form eines spezifisch leichteren Oeles daraus abgeschieden wird und mit Jod und Kali die bekannte Jodoform Reaction zeigt.

Ohne Gegenwart von Platinmohr erleidet der Zucker in wässriger Lösung eine solche Spaltung nicht, sondern gibt bei einer noch höheren Temperatur (bei ca. 170—180°) ohne Gasentwicklung einen Niederschlag in Form schwach gebräunter, sehr dünner und darum häufig irisirender Häute, denen sich bei noch weiter gehender Erhitzung lösliche, tiefbraune, caramelartige Produkte beigesellen.

Für jetzt an der Fortsetzung der Versuche gehindert, hoffe ich, Ihnen doch in einiger Zeit Genaueres über die Spaltung des Zuckers

unter dem Einfluss des Platins geben zu können — eine Thatsache, die bei weiterer Forschung wohl die Aussicht eröffnet, die gegenwärtig in das Gebiet der Physiologie versetzten Gährungserscheinungen wieder in ihre chemische Heimath zurückführen zu können. Durch das Platin wird, wie durch das Essigferment, Sauerstoff auf Alkohol übertragen unter Bildung von Essigsäure, — wird Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, wie (nach Schoenbein) durch die organisirten Fermente, — wird Zucker in ähnlicher Weise gespalten, wie durch Hefe — sollte man da zur Erklärung der Gährungserscheinungen noch besondere Lebenskräfte zu Hilfe rufen müssen?

Breslau, 30. Januar 1874.

---

41. E. Salkowski: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Sarkosin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In der Sitzung vom 24. November vorigen Jahres konnte ich der Gesellschaft die Mittheilung machen, dass es mir gelungen sei, Methylhydantoïnsäure darzustellen, indem ich, ähnlich wie bei der Synthese der Uramidoisäthionsäure, gleiche Mol. Sarkosin und Kaliumcyanat abwog, das Kaliumcyanat in kleinen Portionen in die gelinde erwärmte wässrige Lösung des Sarkosins eintrug und von Zeit zu Zeit Normalschwefelsäure zusetzte, bis alles Kaliumcyanat und die zur Bindung des Kaliums erforderliche Quantität Schwefelsäure verbraucht war, und dann nach einigem Stehen das Kaliumsulfat durch Alkohol ausfällte. Bei der Verdunstung des alkoholischen Auszuges bei sehr gelinder Wärme erhielt ich eine wohlkrystallisirte Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge, welche, abgepresst und einmal aus schwachem Alkohol umkrystallisirt, dann über SO_4H_2 getrocknet, folgende Zahlen gab:

0.284 Grm. gaben 0.381 CO_2 und 0.159 H_2O = 36.6 C und 6.2 pCt. H.

0.175 Grm. mit Natronkalk etc. erforderten 15.45 Cc. Silberlösung (1 Cc. = 0.01 Na Cl) = 21.4 N.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	36.36	36.6
H_8	6.06	6.2
N	21.2	21.4.

Beim Erhitzen mit heissgesättigtem Barytwasser bei 130—140° im zugeschmolzenen Rohr gab die Substanz NH_3, CO_2 und einen süsslich schmeckenden, sauer reagirenden Syrup, der reichlich Kupferoxydhydrat löst, allerdings nicht krystallisirt. (Es entstehen bei der Ein-

Wirkung von Baryt auf Sarkosin, und zwar schon beim langen Kochen mit Barytwasser, unter Abspaltung von NH_3 Säuren, wahrscheinlich Homologe der Di- und Triglycolamidsäure, welche die Krystallisation des Sarkosins sehr verzögern.) Ein in grossen vierseitigen Prismen krystallisirendes Zinksalz derselben gab bei 100° getrocknet 24.7 pCt. Zn. Die Methyldiglycolamidsäure würde 28.9 pCt. erfordern, die Trisäure 22.3 pCt. Es handelte sich also wohl um ein Gemisch beider Säuren. Eine ähnliche Säure entsteht, wie ich schon vor länger als Jahresfrist beobachtet habe, bei der Einwirkung von Barytwasser auf Taurin; doch bedarf es hier einer sehr hohen Temperatur (c. 220°) und langer Einwirkung. Dass dabei in der That NH_3 abgespalten wird und nicht ein substituirtes Ammoniak, ist leicht nachzuweisen, wenn man das in der Reactionsflüssigkeit absorbirte NH_3 durch Erwärmen austreibt, in HCl auffängt und das Platinchloriddoppelsalz darstellt. 0.2425 Grm. desselben gaben 0.107 Pt = 44.12 pCt. (erfordert 44.2 pCt.). Das saure Ammoniaksalz dieser Säure ist dem Taurin isomer; es stellt ein leichtes, seidenglänzendes, aus krystallinischen Schüppchen bestehendes Pulver dar. Der N-Gehalt desselben wurde genau der Formel entsprechend zu 11.2 pCt. gefunden. Das Barytsalz ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit. Man wird die Säure als Diisäthionamidosäure bezeichnen können,

$$NH \begin{cases} CH_2 . CH_2 . SO_2 . OH \\ CH_2 . CH_2 . SO_2 . OH. \end{cases}$$

Zu einer genaueren Untersuchung habe ich noch nicht Zeit gefunden. Die Beschaffung grösserer Mengen ist übrigens schwierig, weil viele der Röhren der hohen Temperatur und Ammoniakentwickelung nicht widerstehen. (Die Einwirkung des Baryts auf Amidosäuren scheint demnach eine allgemeine Reaction zu sein, die nur verschiedene Temperaturen erfordert).

Ich hielt die Bildung von Methylhydantoïnsäure für hinreichend nachgewiesen, um eine vorläufige mündliche Mittheilung in der Sitzung vom 24. Novbr. 1873 darüber zu machen. In dem Wunsch, noch weitere positive Unterlagen für meine Angaben zu haben, ehe ich dieselben veröffentlichte, suchte ich die Silberverbindung darzustellen durch Eintragen von feuchtem Ag_2O in die erhitzte wässrige Lösung von Methylhydantoïnsäure; beim Erkalten erstarrte die heiss filtrirte Flüssigkeit zu einem Brei glänzender weisser Blättchen.

0.3505 Grm. der Silberverbindung, über SO_4H_2 getrocknet, hinterliess 0.1695 Ag = 48.3 pCt. Das Silbersalz der Säure erfordert dagegen 45.2 pCt., das Methylhydantoïnsilber 48.87 pCt. Der Erfolg dieses Versuchs bestimmte mich, die Publikation vorläufig zurückzuhalten. Bei zahlreichen Versuchen, die ich zur Aufklärung des Sachverhaltes anstellte, beobachtete ich zunächst, dass die auf die angegebene Weise erhaltene Krystallisation verschiedener Darstellung Differenzen

im Schmelzpunkt zeigte, und dass dieser bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Wasser fortwährend stieg, bis er endlich bei 156 bis 157° constant wurde. Dabei war gleichzeitig zu bemerken, dass die Löslichkeit der Substanz in Wasser bei fortgesetztem Umkrystallisiren zunahm. Die Analyse ergab nun, dass die so dargestellte, in harten und vollkommen weissen Krystallen erscheinende Substanz nichts Anderes war, wie Methylhydantoïn: 0.22 Grm., über $SO_4 H_2$ getrocknet, gaben 0.3346 CO_2 = 41.45 C und 0.1065 H_2O = 5.38 pCt. H.

0.2128 Grm. gaben mit Natronkalk etc. 24.14 pCt. N.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	42.1	41.45
H_6	5.25	5.38
N_2	24.5	24.14.

Das Minus im Kohlenstoff und Stickstoff deutet vielleicht auf eine geringe Beimengung von Säure hin. Ein kleiner Rest desselben Präparates, den ich mir noch reservirt und nicht umkrystallisirt hatte, zeigte den richtigen N-Gehalt der Säure und stark saure Reaction.

Ich konnte mich jetzt der Ueberzeugung nicht länger verschliessen, dass bei der Reaction in der That Methylhydantoïnsäure erhalten wird, vielleicht mit etwas Methylhydantoïn verunreinigt, diese aber bei fortgesetztem Umkrystallisiren in das Anhydrid übergeht.

Ich war eben mit der Abfassung dieser Mittheilung beschäftigt, als Hr. Prof. Hoppe-Seyler mir gütigst eine Notiz zukommen liess, welche mich von der Darstellung der Methylhydantoïnsäure benachrichtigte. Die Mittheilung ist inzwischen erschienen[1]); ich freue mich, darin u. A. eine Bestätigung meiner Beobachtungen zu finden, namentlich bezüglich des Uebergangs der Säure in das Anhydrid. Wie schon Hoppe-Seyler und Baumann angaben, lässt sich die Säure einige Zeit bei 100° ohne Zersetzung erhitzen, bei höherer Temperatur erfolgt die Wasserabspaltung sehr rasch: ein Präparat, das nur ganz kurze Zeit bis 120° erhitzt war, gab 23.08 pCt. N, statt 21.2, war also theilweise schon in Anhydrid übergegangen. Ebenso schnell wirkt Kochen mit $BaCO_3$. Es scheint mir demnach nicht unzweifelhaft, dass Schultzen in der That die Säure vor sich gehabt hat (man vergl. die Darstellungsweise, nach der das Barytsalz vom Alkohol ungelöst hätte zurückbleiben müssen, wenn es nicht schon beim Kochen mit $BaCO_3$ zersetzt war; ausserdem ist von einem Barytsalz überhaupt nicht die Rede, vielmehr heisst es, dass die alkoholische Lösung beim Verdunsten Krystalle hinterliess, deren Analyse zu der Formel $C_4 H_8 N_2 O_3$ führte).

[1]) Heft 1 dieses Jahrgangs.

Ein Punkt bedarf noch der Aufklärung: Hoppe-Seyler und Baumann geben in Uebereinstimmung mit Neubauer den Schmelzpunkt des Methylhydantoïns zu 145° an, ich fand ihn, wie bemerkt, etwa bei 156°; mein Bruder, dem ich eine kleine Probe schickte (es ist dasselbe Präparat, das zur Analyse gedient hat), an einem gewöhnlichen bis —45° in die Schwefelsäure tauchenden Thermometer bei 154—155°, an einem Geissler'schen, das bis +80° in die Säure tauchte, bei 157—158°.

Ich habe wohl kaum nöthig, hinzuzusetzen, dass ich durch diese Mittheilung nicht beabsichtige, Prioritätsansprüche betreffs der Synthese der Methylhydantoïnsäure gegenüber Hoppe-Seyler und Baumann geltend zu machen.

Correspondenzen.

42. A. Henninger, aus Paris 17. Januar 1874.

Academie, Sitzung vom 22. December.

Hr. Berthelot legt der Academie seine ausführlichen Untersuchungen über die Stabilität und wechselseitigen Umwandlungen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs dar; ich habe hierüber schon letzthin berichtet.

Hr. Maudet hat die Zusammensetzung einiger Pflanzengewebe ermittelt; er hat z. B. in dem Reispapiere (Mark von *Aralia papyrifera*) Cellulose, Medullose und Pectinkörper aufgefunden und bestimmt: in dem Hollundermark finden sich fast keine Pectinkörper, dagegen Vasculose und Fibrose vor. Die von dem Verfasser erhaltenen Zahlenresultate sind nur als vorläufige zu betrachten, und ich gebe sie desshalb hier nicht wieder.

Hr. A. Terreil hat eine Reihe Versuche über die Bildung des Kermes angestellt, deren Resultat er heute der Academie unterbreitet.

Zur Bereitung des Kermes auf nassem Wege kann nur Natriumcarbonat und nicht das Kaliumsalz angewendet werden; denn letzteres wirkt nicht auf Schwefelantimon ein, und es bildet sich weder Kaliumantimonsulfosalz, noch Kermes. Reines Kaliumcarbonat (aus Sulfat durch Barythydrat und nachherige Behandlung mit Kohlensäure dargestellt) wirkt nicht einmal spurenweise ein, und auf dieses entgegengesetzte Verhalten des Kalium- und Natriumsalzes kann man ein Verfahren gründen, um die Gegenwart von Natrium in Kaliumcarbonat zu ermitteln. Nach Hrn. Terreil soll man sogar die Natriummenge quantitativ bestimmen können.

Bereitet man Kermes auf trocknem Wege, so ist Kaliumcarbonat vorzuziehen; denn bei Anwendung von Natriumcarbonat bleibt viel

Antimon in Lösung, und man erhält eine nur geringe Ausbeute an Kermes.

Calciumcarbonat greift Schwefelantimon auf feuchtem Wege nicht an; Kalkmilch löst es auf; aber die Flüssigkeit setzt nur wenig Kermes ab; bei weitem die grössere Menge Antimon bleibt als Sulfosalz in Lösung. Baryt und Strontianhydrat sind ohne Einwirkung auf Schwefelantimon.

Academie, Sitzung vom 29. December.

Hr. A. Béchamp zeigt an, dass es ihm gelungen, aus dem Hühnereiweiss, Eigelb, Blutserum und der Milch mehrere ganz verschiedene Proteïnkörper zu isoliren. Er giebt zunächst nur die Resultate seiner Untersuchungen, ohne der Mittel zu erwähnen, welche ihm die Trennung der verschiedenen Stoffe ermöglichen.

Alle diese Substanzen drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichts nach links.

Eiweiss. Dasselbe enthält neben dem löslichen Albumin zwei andere Proteïnkörper, von denen der eine eine Zymose, d. h. fähig ist, Stärke in den löslichen Zustand überzuführen ohne jedoch dieselbe in Dextrin oder Zucker zu verwandeln. Die Zymose wird durch Alkohol aus ihrer Lösung gefällt, behält aber ihre Löslichkeit in Wasser bei.

Es wurden folgende Rotationsvermögen für gelbes Licht beobachtet.

Albumin von Wurtz	33.1°
- - - nach Zusatz von Essigsäure	32.7°
- - - nach Zusatz von Natriumcarbonat	34.4°.
Zweites lösliches Albumin	53.6°
Zymose des Eiweisses	70.8°.

Eigelb. Dasselbe enthält zuerst einen organisirten Albuminkörper, die Microzyma des Gelbs, und ausserdem zwei lösliche Albumine, von denen das eine durch die Fällung mit Alkohol unlöslich wird, während das andere seine Löslichkeit in Wasser beibehält. Letzterer Körper, die Lecithozymose, dreht die Polarisationsebene um 46.5°.

Kuhmilch. Dieselbe enthält neben Caseïn ein Albumin und eine Zymose. Hr. Béchamp giebt folgende Drehungsvermögen:

Caseïn geronnener Milch in Natriumcarbonatlösung	111.7°
- frischer Milch - - -	109.7°
- - - - Essigsäure gelöst	80°
Lactalbumin in Natriumcarbonat	64.8°,
- in Essigsäure	54.5°
Galactozymose in Wasser	40.7°.
Proteïn aus Eiweiss bereitet.	
Proteïn in Natriumcarbonat gelöst	36.6°
- - Essigsäure	26.3°.

Seramalbumin. Hrn. Béchamp ist es gelungen, dasselbe in löslichem Zustande zu erhalten; es besteht aus zwei Körpern, einem Albumin, welches fast das doppelte Drehungsvermögen des Albumins von Wurtz besitzt, und einer Zymose. Hr. Béchamp zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die Proteïnkörper verschiedenen Ursprungs vollständig verschiedene Körper sind und nicht als Verbindungen eines einzigen Grundstoffes mit Mineralkörpern betrachtet werden können.

Vergangenes Jahr hatte Hr. Janovsky [1]) gezeigt, dass der feste Rückstand, welcher beim Auflösen von Arsenzink in Salzsäure bleibt, nicht, wie Wiederhold behauptet, fester Arsenwasserstoff As^2H, sondern einfach feinvertheiltes Arsen ist.

Hr. Engel, sich auf sehr präcise Versuche stützend, bestätigt heute die Angabe Janovsky's und zeigt, dass auch beim Reduciren von Arsenchlorür mit unterphosphoriger Säure kein Arsenwasserstoff, sondern metallisches Arsen erhalten wird.

Hr. Engel hat den nach den Angaben von Wiederhold bereiteten pulverförmigen Körper mit Kupferoxyd verbrannt und dabei niemals eine Spur Wasser erhalten; andererseits giebt der Körper beim Erhitzen keine Spur Wasserstoffgas, sondern nur etwas Luft ab. Das pulverförmige Arsen condensirt nämlich Luft, welche beim Verweilen im luftleeren Raume entweicht, aber an der Luft wieder rasch aufgenommen wird; beim Wägen kann man eine rasche Gewichtszunahme beobachten. Diese Luft wird beim Erhitzen wieder abgegeben, und da Wiederhold das Gas, welches sich beim Erhitzen entwickelt, als Wasserstoff betrachtet und einfach gemessen hat, so erklärt sich sein Irrthum leicht.

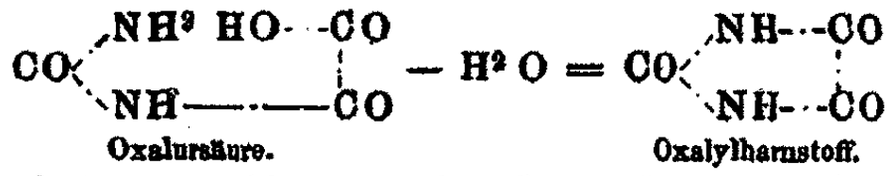
Hr. F. Wurtz theilt mit, dass Jod auf Harnsäure in gleicher Weise, nur weniger heftig, wie Chlor oder Brom einwirkt und Alloxan erzeugt.

Hr. Grimaux hat eine Reihe synthetischer Untersuchungen über die Harsäurederivate begonnen und legt der Academie eine erste Abhandlung über die Synthese der Parabansäure aus Oxalursäure vor.

Man übergiesst diese Säure mit Phosphoroxychlorid und erhitzt das Gemenge in einer Retorte im Oelbad auf 200°, bis die Salzsäureentwicklung aufhört. Man hat alsdann nur den Rückstand in Wasser zu lösen, einzudampfen, mit Alkohol aufzunehmen und nach abermaligem Abdampfen denselben aus kochendem Wasser umkrystallisiren zu lassen, um Krystalle reiner Parabansäure zu erhalten. Die Identität dieses Produktes mit der Parabansäure wurde durch vergleichende Constatirung der Eigenschaften, Analyse der Säure und des Silbersalzes und Ueberführung in Oxalursäure festgestellt. Fol-

[1]) Diese Berichte VI, S. 216.

gende Gleichung versinnlicht die Umwandlung der Oxalursäure in Parabansäure:



Hr. Grimaux schlägt vor, den Namen Parabansäure, der Nichts über die Natur dieses Körpers ausdrückt, durch den rationellen Namen Oxalylharnstoff zu ersetzen. Er zeigt ferner an, dass er eben damit beschäftigt ist, die Succinursäure in Succinylharnstoff überzuführen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Januar 1874.

Die Sitzung war fast vollständig durch die Wahlgeschäfte ausgefüllt; es wurden erwählt die Herren A. Wurtz, Präsident; E. Jungfleisch, A. Gautier, Vice-Präsidenten; E. Grimaux, Bibliothekar; Lamy, Déherain, Cailliot, Bouchardat, Fordos, Ausschussmitglieder.

Hr. Berthelot macht sodann einige Bemerkungen über die Titrationen mit Kaliumpermanganat; nach zahlreichen Versuchen ist er zu dem Schlusse gelangt, dass titrirte Oxalsäurelösung am passendsten zur Titrestellung der Permanganatlösung ist.

Hr. Tommasi zeigt der Gesellschaft an, dass er eine Untersuchung über die Einwirkung von Chlorbenzyl auf Kampher bei Gegenwart von etwas Zinkstaub begonnen hat. Auf die Resultate dieser Reaction, die bis heute noch sehr unvollkommen sind, werde ich später Gelegenheit haben, zurückzukommen.

Hr. Friedel giebt einige theoretische Betrachtungen über die Constitution des Pinacolins und glaubt die von Butlerow vorgeschlagene Formel

$$\begin{array}{l} (CH^3)^3\,C \\ \vdots \\ (CH^3)\,C \equiv O \end{array}$$

verwerfen, dagegen die von ihm und Hrn. Silva aufgestellte Formel

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2\,C \\ \vdots \quad > O \\ (CH^3)^2\,C \end{array}$$

aufrecht erhalten zu müssen. Er ist der Ansicht, dass es viel natürlicher sei, eine Molekulartransposition bei der Oxydation des Pinacolins zu Trimethylessigsäure, als bei der einfachen Deshydratation des Pinacons anzunehmen. Uebrigens sprachen auch die Beobachtungen der Herren Friedel und Silva direct für die letztere Formel, denn Pinacolin und Pinacon liefern dasselbe Chlorid:

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2\,C.Cl \\ \vdots \\ (CH^3)^2\,C.Cl, \end{array}$$

dessen Ableitung aus der Butlerow'schen Formel unmöglich ist.

Academie, Sitzung vom 5. Januar.

Hr. D. Gernez macht einige Angaben über die Bedingungen der Bildung prismatischer Boraxkrystalle mit 10 Mol. H^2O und octaëdrischer Krystalle mit 5 Mol. H^2O. Bereitet man eine wenig übersättigte Boraxlösung, so erhält sie sich beliebig lange unverändert; bringt man sie aber mit einer Spur von prismatischem Borax in Berührung, so setzt sie prismatische Krystalle ab; ist die Lösung stark übersättigt, enthält sie zum Beispiele 1.5 Thl. Salz auf 2 Thl. Wasser, und wird sie vor den Staubtheilchen der Luft bewahrt, so krystallisirt sie freiwillig und lässt octaëdrische Boraxkrystalle anschiessen. Dieselbe Thatsache kann beobachtet werden, wenn man eine beliebige Boraxlösung bei 10—12° im luftverdünnten Raume verdunsten lässt.

Es liegt daher kein Grund vor, die Annahme beizubehalten, dass der Borax in der Hitze eine Veränderung in seiner Constitution erleidet und desshalb über 56° in Octaëdern anschiesst.

Academie, Sitzung vom 12. Januar.

Hr. Berthelot legt der Academie eine umfassende Abhandlung über die Wärmetönung bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs vor. Er handelt von der

1) Ueberführung der Nitrite in Nitrate,
2) Bildung der Nitrite und Nitrate von den Elementen aus.

Das Bariumnitrit, welches Hr. Berthelot in sehr reinem Zustande erhalten, und dessen Zusammensetzung im krystallisirten Zustande der Formel $(NO^2)^2 Ba + H^2O$ entspricht, absorbirt beim Auflösen in Wasser 8.60 Cal., das wasserfreie Salz 5.68 Cal.; daher ist die Bindung des Wassers von der Wärmetönung + 2.92 Cal. begleitet. $N^2O^3 + BaO$ entwickelt + 21 Cal. Das Ammoniumnitrit $NO^2 . NH^4$, über dessen Darstellung und Eigenschaften ich letzthin berichtet, absorbirt beim Lösen in Wasser 4.75 Cal.

$$\tfrac{1}{2}N^2O^3 + NH^3 \text{ entwickeln } + 9.1 \text{ Cal.}$$

Hr. Berthelot hat das Bariumnitrit durch verschiedene Oxydationsmittel in Nitrat verwandelt und diese Reactionen thermisch untersucht.

1) Durch gasförmiges Chlor. Eine bekannte Menge titrirten Barytwassers wird durch Einleiten von Chlorgas unvollständig in Bariumhypochlorit verwandelt und die absorbirte Chlormenge durch Wägen ermittelt. Darauf vermischt man die Flüssigkeit mit einer ganz genau äquivalenten Menge Bariumnitrits in wässriger Lösung und fügt endlich einen bedeutenden Ueberschuss verdünnter Salzsäure zu. Das nascirende Chlor oxydirt augenblicklich die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure und wird zu Chlorwasserstoff. Aus der hierbei eintretenden Wärmetönung berechnet sich nach Bestimmung der übrigen

Constanten des Versuches die Zahl + 44.2 Cal. für die Umwandlung von $(NO^2)^2 Ba$ in $(NO^3)^2 Ba$.

2) Durch Bariumhyperoxyd. Dasselbe wurde durch Salzsäure in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt und Letzteres zur Oxydation der salpetrigen Säure angewendet. Diese Versuche ergeben + 42.6 Cal.

3) Durch Kaliumpermanganat. Hr. Berthelot hat dabei die Zahl + 42.2 erhalten.

Als Mittel dieser Zahlen ergeben sich 42.5 Cal. Die Oxydation von $NO^2 . NH^4$ zu $NO^3 NH^4$ in gelöstem Zustande entwickelt + 21.6 Cal.; bei dem Silbersalze wurden 20.1 Cal. gefunden.

Hr. Berthelot hat endlich die Wärmetönung bei der Bildung der salpetrigen Säure aus den Elementen von der Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits zu N^2 und $2H^2O$ abgeleitet. Zur Ausführung des Versuches bringt Hr. Berthelot eine abgewogene Menge des Nitrits mit sehr wenig Wasser in den sehr schmalen Raum zwischen 2 concentrischen sehr dünnen Glaskugeln, die von einer dritten mit Luft angefüllten Kugel umgeben sind. Das ganze System befindet sich in dem Wasser des Calorimeters. In die innere Kugel giesst man eine bekannte Menge heissen Wassers von bekannter Temperatur, ungefähr 80°; das Nitrat zersetzt sich unter Entwicklung von Stickstoff, der ein in dem Calorimeter untergetauchtes Schlangenrohr durchstreift und aufgefangen und gemessen wird. Sobald die Reaction sich verlangsamt, zertrümmert man die ganze Glasvorrichtung, bestimmt die Temperaturerhöhung und vermittelt zur Controle die nicht zersetzte, folglich noch in dem Calorimeterwasser enthaltene Nitritmenge. Man hat alsdann alle Data zur Berechnung der bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits stattfindenden Wärmetönung. Hr. Berthelot erhielt in 4 Versuchen folgende Zahlen: + 78.2 Cal., + 80.4 Cal., + 76.8 Cal., + 81.2 Cal. Bei Annahme der Zahl 80.4 Cal., welche einem Versuche entspricht, in dem die grösste Menge (0.89 Grm.) Nitrit zersetzt worden, berechnet sich hieraus, dass die Verbindung $N^2 + O^3 = N^2O^3$ in Lösung von der Wärmetönung — 25.9 Cal. begleitet ist; $N^2 + O^5 = N^2O^5$ in Lösung ergiebt — 7.7 Cal. Sowohl salpetrige Säure, als auch Salpetersäure sind daher unter Wärmeabsorption gebildet.

Hr. J. Personne legt der Academie eine Abhandlung über Verbindungen von Chloral mit Proteïnkörpern vor, deren ich schon in einer meiner letzten Correspondenzen erwähnt.

Hr. Musculus bedient sich zur Aufsuchung von Harnstoff in Flüssigkeiten eines Papiers, worauf er Harnferment abgesetzt hat. Er bereitet dasselbe durch Filtriren von in ammoniakalischer Gährung begriffenem Harn durch Papierfilter, Auswaschen des Filters und Trocknenlassen bei 35—40°; endlich färbt er dasselbe mit etwas Car-

cuma, trocknet von Neuem und bewahrt in verschlossenen Gefässen auf. Um mit diesem Papiere, welches ziemlich lange seine Wirksamkeit zu behalten scheint, Harnstoff in einer Flüssigkeit aufzusuchen, hat man dasselbe nur in die neutrale Flüssigkeit einzutauchen. Enthält dieselbe Harnstoff, so verwandelt das Ferment denselben in Ammoniumcarbonat um, und das Papier färbt sich nach kurzem an verschiedenen Stellen braun.

Hr. Vesque hat durch sehr langsames Zusammenbringen (durch Diffusion oder Capillarität) von Chlorcalcium mit Kaliumoxalat in verschiedenen Medien das Calciumoxalat in einer ganzen Reihe verschiedener Krystallformen oder vielmehr Krystallanordnungen, von denen einige den Formen des oxalsauren Kalkes der Pflanzen gleichen, erhalten.

---

43 A. Kuhlberg aus St. Petersburg vom 13./25. December und 10./22. Januar 1874.

Hr. Lasarenko hat aus dem Spermaceti und aus dem Cetylalkohol dargestelltes Ceten untersucht und gefunden, dass es alle Anzeichen einer reinen chemischen Verbindung hat. Man kann es daher nicht als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe betrachten, wie das neulich von Elissafoff (diese Berichte VI, 1176) angenommen wurde. Hr. Lasarenko bestimmte die physikalischen Eigenschaften, die Dampfdichte und den Ausdehnungscoëfficienten. Er fand im Gegensatz zu früheren Angaben, dass das Ceten in Alkohol sehr wenig löslich ist. Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bildet sich die Sulfocetensäure, welche als feste, dem Wachse ähnliche Masse erhalten wird, die bei 18° schmilzt, in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether aber sich in jedem Verhältnisse löst. Das Kalisalz $C_{16}H_{31}SO_3K$ krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 105—110° schmelzen und sich in 98—99 Th. Wasser lösen. Es wurden ferner untersucht die Salze des Magnesiums, Bariums, Strontiums, Nickels, Kupfers, Silbers etc., die meist gut krystallisiren:

Im Anschluss zu den schon auf der Naturforscherversammlung in Kasan gemachten Angaben über die Reaction zwischen Eisenchlorid und den isomeren Naphtolen (diese Berichte VI, 1252) giebt Hr. Dianin folgende Ergänzungen. Die von ihm erhaltenen Oxydationsprodukte der Naphtole, die α- und β-Verbindung $C_{20}H_{14}O_2$, erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Dinaphtole, da man bei der Behandlung der β-Verbindung mit Benzoylchlorid zwei Produkte erhält: $C_{20}H_{13}(C_7H_5O)O_2$ und $C_{20}H_{12}(C_7H_5O)_2O_2$. Die erste Verbindung krystallisirt in rhombischen Blättchen und schmilzt bei 204°, die zweite giebt vierseitige Prismen, die bei 160° schmelzen. Beide

wurden durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali in Benzoësäure und β-Dinaphtol zersetzt.

Es wurden folgende Abhandlungen verlesen:

Hr. Orlowsky. Ueber das Tereben und Cymol aus dem Terpentinöle (diese Berichte VI, 1257).

Hr. Wreden. Ueber das Hexahydroisoxylol (d. Ber. VI, 1379).

Hr. W. Markownikow. Ueber die dritte isomere Pyroweinsäure (diese Berichte VI, 1440).

HH. A. Saytzeff und Wagner. Ueber eine neue Synthese der Alkohole (diese Berichte VI, 1542).

Hr. Mendelejew theilt die von ihm gemachten Beobachtungen mit über das Zerspringen von Glasröhren, die er prüfte behufs Construction von Manometern zum Messen der Volumenverminderung der Gase bei hohem Drucke. Es ergab sich wider alle Erwartung, dass sowohl die gehärteten und besonders zubereiteten Röhren, als auch die gewöhnlichen käuflichen leicht schmelzbaren Röhren bei demselben äusseren Durchmesser (von 12.5 bis 11.4 Millim.) durch den von innen ausgeübten Druck zerplatzen (der Druck wurde mittelst einer hydraulischen Presse hervorgebracht), und zwar um so leichter, je mehr sie von einer gewissen Wandstärke abweichen, sodass die dickeren und die dünneren Röhren leichter platzen, als solche von einer bestimmten günstigen Wandstärke. So platzen vollständig reine Röhren bei einer Wandstärke von 3 bis 4 Millimeter unter einem Drucke von 100—140 Atmosphären, bei einer Dicke von 1.3—1.9 Mm. aber erst bei 140—200 Atm. Ueberhaupt ist für das Zerplatzen der Röhren durch Zerreissen ein Druck von 400 Kilogramm per Quadratcentimeter des Querschnitts erforderlich. Blasen und andere sichtbare Fehler des Glases verringern sehr den Widerstand, den es einem von Innen ausgeübten Drucke entgegensetzt. Sind Blasen vorhanden, so gehen die Risse durch dieselben. Hr. Mendelejew erklärt die von ihm erhaltenen Thatsachen durch die Spannung, die in der Masse des Glases vorhanden ist, und die mit der Dicke der Glasröhren zunimmt. Ein besonderer Versuch überzeugte Hrn. Mendelejew, dass bei dünnwandigen Röhren ein stärkeres Härten und schnelles Abkühlen den Widerstand des Glases dem Drucke gegenüber nicht verändert, was darauf hinweist, dass die Spannung in der Glasmasse sich bei dem Uebergange desselben aus dem weichen in den festen Zustand bildet, und es ist wahrscheinlich, dass an der Oberfläche des Glases eine Verdichtung, im Innern der Masse aber eine Spannung sich einstellt.

Ferner sprach Hr. Mendelejew über die Nothwendigkeit und Zweckmässigkeit der Annahme des metrischen Systems der Temperaturmessung für genaue wissenschaftliche Untersuchungen. Da das Luftthermometer das einzige absolut übereinstimmende und beständige solcher Instrumente ist, und da alle unsere Gradbestimmungen auf

dasselbe bezogen werden müssen, so muss man demselben das Maass für den Grad entnehmen. Wenn man irgend ein Volum Wasserstoff nimmt, bei der Temperatur des schmelzenden Eises und bei normalem Drucke (für den man besser den Druck von 1000 Gramm auf 1 □Cm., als 760 Mm. der Quecksilbersäule annehmen könnte), so muss metrischer Grad eine solche Erhöhung der Temperatur genannt werden, welche die Spannung des Wasserstoffs um irgend ein metrisches Maass vergrössert, z. B. um 1 Mm. der Quecksilbersäule (Normal-Druck von 760 Mm.) oder um 1 Gramm auf den Quadratcentimeter (bei normalem Druck von 1000 Gramm auf den Quadratcentimeter). Im ersten Falle ist der metrische Grad = 0.3590° C., im zweiten = 0.2728° C. Dieses System der Temperaturmessung erleichtert nicht nur nicht alle Berechnungen bei Gasmessungen und entspricht ihrer mechanischen Theorie, sondern bietet auch die Möglichkeit einer sehr einfachen und genauen Messung der Temperaturen mittelst des von Hrn. Mendelejew abgeänderten Luftthermometers. Für die Bestimmung der gewöhnlichen Temperaturen hat Hr. Mendelejew ein Naphta- Luftthermometer [1]) construirt, das er der Gesellschaft vorzeigte. In diesem Thermometer entspricht einem Grade Celsius eine Naphta-Säule von 42 Mm., und es bietet die Möglichkeit, mit Hilfe eines Kathetometers noch tausendstel Theile eines Grades abzulesen. Zur Bestimmung der Veränderungen im Drucke und für die Correctur wird neben diesem Thermometer ein anderes aufgestellt, das zu gleicher Zeit mit dem ersteren zugeschmolzen wurde und überhaupt demselben vollständig gleicht. Hr. Mendelejew sagte, indem er diese Apparate der chemischen Gesellschaft vorwies, dass man mit denselben in der That die Anzahl der Grade mittelst des Meters messen könne. Für die genaue und schnelle Bestimmung höherer Temperaturen schlug Hr. M. ein eben solches H-Thermometer vor, in dem die Spannung des Gases, das bei normalem Drucke abgesperrt wird, direkt mit dem Barometer gemessen wird, was die Temperaturbestimmungen weit genauer macht, als bei Anwendung des gewöhnlichen Luftthermometers. Das Luftthermometer braucht Hr. M. nur zum Vergleich und zur Correction der gewöhnlichen Quecksilberthermometer, die er auf besondere Art calibrirt und bei dem Versuche selbst die Ablesungen bewerkstelligt mittelst eines stark vergrössernden Fernrohres, das mit einem Ocularmikrometer versehen ist. Das giebt die Möglichkeit, mit Hilfe eines gewöhnlichen chemischen Thermometers, das in Grade getheilt ist, eine schnelle und sichere Ablesung bis auf hundertste Theile des Grades zu machen; aber bei Thermometern, die für Hrn. M. von Geissler (in Bonn) angefertigt

[1]) Für dieses, sowie für das Differentialbarometer nimmt Hr. M. denjenigen Theil des Baku'schen Petroleums (Naphta), der kein Paraffin enthält und über 300° siedet. Das spec. Gewicht desselben bei 20° ist = 0.86.

wurden und in $\frac{1}{50}$° C. getheilt sind, kann man noch sehr leicht tausendste Theile des Grades bestimmen und daher eine Vergleichung mit Naphta-Luftthermometern anstellen.

Hr. G. Gustavson erhielt beim Zusammenbringen von Chlorkohlenstoff (CCl^4), der mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt war, und einer gesättigten Lösung von Iodaluminium in Schwefelkohlenstoff rothe Krystalle, die Jod und Kohlenstoff enthalten. Die Jodbestimmung gab Zahlen, die vollständig mit dem procentischen Gehalte des Jodes in Jodkohlenstoff übereinstimmen. Chlor verdrängt vollständig das Jod aus dieser Verbindung und bildet CCl_4. Beim Kochen des Jodkohlenstoffs mit Wasser bildet sich Jodoform. Hr. Gustavson behält sich das Recht der weiteren Untersuchung dieser Verbindung, sowie der Einwirkung des Jodaluminiums auf andere gechlorte Kohlenwasserstoffe vor.

Hr. N. Menschutkin hat seine Untersuchung der Dimethylparabansäure fortgesetzt. Die Verbindung wurde nach Strecker durch Behandeln des Silbersalzes der Parabansäure mit Jodmethyl erhalten. Die Dimethylparabansäure krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 145 — 146°. Eine alkoholische Ammoniaklösung mit dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion gesetzt giebt das Amid der Dimethyloxalursäure $C_2O_2N(CH_3)[CO(CH_3)HN]H_2N$, das in Nadeln krystallisirt und bei 223.5° schmilzt. Wässriges Ammoniak giebt anfangs dieselbe Verbindung, dann tritt aber eine Zersetzung ein. Das Studium dieser Reactionen führte Hrn. Menschutkin zur Synthese der Derivate der der Parabansäure homologen Säure. Cyansäureäther vereinigt sich leicht (bei 100°) mit Succinimid; die erhaltenen Verbindungen sind dem äusseren Ansehen und den Eigenschaften nach sehr den soeben beschriebenen Derivaten ähnlich. Der Aether der Succidcyansäure $C_4H_4O_2HN.CN(C_2H_5)O$ krystallisirt in Blättchen, die bei 98° schmelzen. Bei Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak erhält man das Amid der Aethylsuccinursäure $C_4H_4O_2NH[CO.(C_2H_5)HN]H_2N$, das in Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt 199°. Ammoniak in wässriger Lösung zersetzt beim Erhitzen diese Verbindung, über die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte werden Mittheilungen erfolgen.

Hr. D. Mendelejew weist darauf hin, dass die Betrachtungen von Groshans (diese Berichte VI, 1079) über die Elemente auf keiner sicheren Basis beruhen, wie z. B. ersichtlich aus der Abhandlung „Methode der Lösungen." Die Schlüsse in dieser Abhandlung basiren auf der Annahme, dass bei den Lösungen keine Condensation stattfindet. Das von Hrn. Groshans gewählte Beispiel (eine wässrige Lösung von Glycerin) ist eben dadurch bemerkbar, dass dabei fast keine Condensation vor sich geht, wenn man nach den vorhandenen Angaben urtheilt (Mendelejew, Fabians und Metz). Die Angaben

(Schweikert's), die Hr. Groshans als Grundlage seiner Betrachtungen wählte, sind nur das Resultat von Berechnungen und nicht Beobachtungen. Die von Hrn. Groshans gegebene Formel ist:

$$D = 1 + \frac{1}{\alpha A + \beta},$$

in der D das spec. Gewicht der wässrigen Lösung bedeutet und A die Anzahl der Moleküle Wasser, α und β sind zwei Constanten. Diese Formel ist eine einfache Umänderung der Volumformel:

$$\frac{P + 18\,A}{D} = \frac{P}{S} + 18\,A,$$

die man entwickeln muss, wenn das Molekül, dessen Gewicht = P ist, sich mit A Molekülen Wasser ohne Zusammenziehung vereinigt, wenn 1 die Dichte des Wassers, D das spec. Gewicht der Lösung und S dasjenige der mit Wasser gemischten Substanz ist. Diese verwandelt sich in die Formel von Groshans, wenn man annimmt:

$$\alpha = \frac{18}{P - \frac{P}{S}} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{S - 1}.$$

St. Petersburg, den 14./26. Januar 1874.

---

44. R. Gerstl, aus London den 31. Januar.

In der letzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft sind die folgenden Mittheilungen vorgekommen:

„Ueber die Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Anilin", von Tommasi und Meldola. Wird Anilin in einen Ueberschuss des Chlorides eingetragen, so tritt Temperaturerhöhung ein, und bei weiterem Erwärmen der Mischung wird Salzsäure frei. Nach Abkühlen erscheint das Gemenge als feste, krystallinische Masse, und die Krystalle erweisen sich nach Waschen und Wiederkrystallisiren aus kochendem Alkohol als Phenyltrichloracetamid,

$$C^6 H^5 . C^2 Cl^3 O . HN.$$

Das neue Amid schmilzt bei 94° und ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, und die gebildete Lösung in Wasser gegossen, liefert das Amid Dinitrophenyltrichloracetamid,

$$C_6 H_3 (N O_2)_2 . C_2 Cl_3 O . HN,$$

welches in gelben Nadeln krystallisirt, bei 118° schmilzt und, wenn erhitzt, nicht explodirt. Die Verfasser denken die Einwirkung des Trichloracetylchlorides auch auf andere Amine zu studiren.

„Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäureäther und andere Aethylsalze", von Dr. Armstrong. Es war dies ein

Versuch zur theoretischen Erklärung der von Dittmar und Cranston [1]) und Genther gemachten Beobachtungen über die Einwirkung des Natriumäthylates auf bezüglich Oxalsäureäther und Ameisensäureäther. Es wäre nämlich das Zerfallen der zwei letztgenannten Aether in bezüglich Kohlensäureäther und Kohlenoxyd und Aethylalkohol und Kohlenoxyd in der Weise zu erklären, dass in erster Reihe eine aus den zwei mit einander in Berührung gebrachten Körpern bestehende Verbindung entstände, die beim nachherigen Erhitzen in der angeführten Art sich spalte:

$$HC_2H_5 . CO_2 + NaC_2H_5O = (C_2H_5O)_2NaO . HC \text{ und dann}$$

$$(C_2H_5O)_2NaO . HC = CO + C_2H_5NaO + C_2H_6O .$$

Aehnlich dürften dann auch die von Salomon [2]) beschriebenen Erscheinungen bei der Einwirkung von alkoholischer Aetzkalilösung auf Aethersalze von der Form

$$\left.\begin{matrix} OC_nH_{2n+1} \\ OC_nH_{2n+1} \end{matrix}\right\} CS, \quad \left.\begin{matrix} OC_nH_{2n+1} \\ SC_nH_{2n+1} \end{matrix}\right\} CS \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} SC_nH_{2n+1} \\ SC_nH_{2n+1} \end{matrix}\right\} CS$$

erklärt werden.

„Ueber Sebacinsäure", von E. Neison. Die Säure wurde durch Verseifen von Ricinusöl mit Aetznatron und nachheriges Zersetzen der Natronverbindung dargestellt. Sie erscheint in federigen Krystallen oder in kleinen Schuppen, die in 22 Theilen kochenden Wassers löslich sind; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Sebacinsäure widersteht der Einwirkung von kochender Salpetersäure, selbst wenn das Kochen mehrere Stunden lang währt, und wird auch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht im geringsten angegriffen. Verfasser hat die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Aluminium-, Silber-, Quecksilber-, Nickel-, Eisen-, und Kupfersalze der Säure dargestellt.

Herr W. C. Roberts hat im Anhange an seinen in der vorletzten Sitzung gehaltenen Vortrag über die Normal-Münzplatten der englischen Münze [3]) die Analysen von mehreren älteren noch vorhandenen Gold- und Silbernormalplatten, deren älteste von 1477 datirt, mitgetheilt.

Aus der Royal Society sind zwei Mittheilungen chemischen Inhaltes zu verzeichnen.

„Ueber Brom-Jodide", von Dr. Maxwell Simpson. Bekanntlich hat Verfasser vor mehreren Jahren gezeigt, dass Jod-Chlorid sich direct mit den Olefinen und den nicht gesättigten Haloïdäthern verbindet, gerade wie Chlor oder Brom für sich allein. Seither wurde von ihm beobachtet, dass jene Substanzen auch mit Brom-Jod directe Verbindungen eingehen.

---

[1]). Diese Berichte II, S. 716.
[2]) Diese Berichte V, S. 808.
[3]) Diese Berichte VI, S. 1548.

Das bei den Versuchen benutzte Brom-Jod wurde durch Eintragen von mehr als einem Molekül fein gepulverten Jods in ein mit der sechsfachen Menge Wasser vermischtes Molekül Brom dargestellt. Die wässerige Bromlösung wird während des Eintragens von Jod tüchtig umgerührt und durch äusserlich umgebendes Wasser kühl gehalten. Die erhaltene schwarze Lösung wird durch Absetzen und Decantiren von ungelöstem Jod getrennt.

Leitet man in diese Brom-Jod-Lösung ölbildendes Gas, so erhält man eine zwischen 162 und 167° destillirende Verbindung, deren analytische Zahlen die Zusammensetzung C_2H_4BrJ ausweisen. Bromjod-Aethylen bildet bei gewöhnlicher Temperatur lange weisse Nadeln, die bei 28° schmelzen und im Lichte durch Ausscheidung von Jod braun werden. Die neue Verbindung ist isomer mit dem von Pfaundler und später von Reboul aus Bromvinyl durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen bei 144—147° siedenden Bromjod-Aethylen.

Wird in ähnlicher Weise Propylengas (aus Jodäthyl erhalten) in die Brom-Jod-Lösung geleitet, so entsteht Bromjod-Propylen, C_3H_6BrJ.

Durch Eintragen von Bromvinyl in die Brom-Jod Lösung erhielt Maxwell Simpson Dibromjod-Vinyl, $C_2H_3Br_2J$. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von 2.86 spec. Gew. bei 29° und besitzt einen süssen, scharfen Geschmack.

„Ueber Jodabkömmlinge des Orcins," von Dr. Stenhouse. Verfasser gab Einzelheiten über die Darstellung von Monojod-Orcin, $C_7H_7JO_2$, und Monojod-Resorcin, $C_6H_5JO_2$, über welche Körper schon vor einiger Zeit eine kurze Notiz erschienen war, und die zur Zeit auch in diesen Blättern erwähnt worden sind [1]).

---

45. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1997. W. E. Newton, London. (Für G. Ames, Rochester, V. St.) „Härten von Stahl."

Datirt 2. Juli 1872.

Dem Patente zufolge kann der Oberfläche stählerner Gegenstände durch mechanische Mittel bedeutende Härte ertheilt werden. Die Operation besteht im gelinden Pressen des langsam rotirenden stählernen Objektes gegen ein sehr geschwind umlaufendes Schmirgelrad. Der zu härtende Körper hat ausser seiner Umdrehung auch noch eine horizontal-seitwärts gerichtete Bewegung, sodass er bei jeder Umdrehung nahezu einen Zoll seitwärts schiebt. Der Härte-Process ist zu Ende, wenn das Objekt aus dem Bereiche des Schmirgelrades hinaus ist. Die erhärtete Schicht ist von etwa $\frac{1}{32}$ Zoll Dicke und ist fähig den besten, in gewöhnlicher Weise gehärteten Werkzeugen zu widerstehen.

2015. S. J. Payne, Charlton, Engl. „Feuerfestes Material."

Datirt 8. Juli 1872.

Ein vortreffliches Material für feuerfeste Ziegel, Schmelztiegel, überhaupt Gegen-

---

[1]) Diese Berichte V, 1062.

stände, welche hohen Hitzegraden unterworfen werden, soll durch inniges Vermengen von 8 Theilen gepulvertem Feuerstein und 2 Theilen Töpferthon und äusserliches Bestreuen der geformten Artikel mit einer aus zwei Theilen Sand und einem Theil Galmeipulver bestehenden Mischung erhalten werden. Der Zusatz von Galmei bezweckt die Erzeugung eines starken, zähen Ueberzuges, der um so mehr erforderlich ist, als die kleine Menge von Thon nicht ausreicht zum Zusammenhalten der überwiegend grossen Quantität von Kiesel.

2017. W. Gorman, Glasgow. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 4. Juli 1872.

Eigenthümlich construirte Oefen, die auf Vermehrung des Wärmeeffectes zielen, bilden das Wesentliche des hier beschriebenen Verfahrens. Besonders hervorzuheben wäre die Art, in welcher die verflüchtigbaren Beimengungen des Roheisens entfernt werden. Das geschmolzene Metall wird in einem geneigten Canale, über dessen Boden es abwärts fliesst, mit einer Mischung von Luft und überhitztem Dampf in Berührung gebracht.

2029. B. J. B. Mills, London. (Für J. McC. Dorlan, East-Brandywine, Pens., V. St.) „Wasserdichte Appretur für Papier."

Datirt 4. Juli 1872.

Es handelt sich hier insbesondere um die Darstellung eines zu Wandtapeten geeigneten, wasserdichten, starken Papieres. Der Appreturprocess beginnt mit dem Brei. Etwa 500 Pfd. Lumpenpapierbrei werden mit 40 Pfd. Bleichkalk vermengt und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. War der Brei vorher gebleicht worden, so muss er tüchtig ausgewaschen werden, um die in ihm zurückgebliebenen Theile von Bleichmitteln zu entfernen. Dem mit Bleichkalk versetzten Lumpenbrei werden 300 Pfd. Thonbrei [1]) zugesetzt, eine Stunde später 18 Pfd. harte Seife, nach einer weiteren Stunde 30 Pfd. Stärke, hierauf 5 Pfd. unterschwefligsaures Natron, 1 Pinte Spermacetöl, ½ Pfd. Ultramarin und schliesslich 50 Pfd. Alaun. Der letztere Bestandtheil wird in Wasser gelöst und nach und nach dem wohl agitirten Breie zugesetzt. Die letztgenannten Materialien werden in durch eine Stunde oder mehr von einander getrennten Zeiträumen, in welchen der Brei unausgesetzt umgerührt wird, zugesetzt.

Die weitere Verarbeitung des Breies ist die übliche. Das Neue des Verfahrens ist die Zugabe des Bleichkalkes für Appreturzwecke.

2033. J. Miller, Aberdeen, Schottl. „Reinigung flüssiger Kohlenwasserstoffe."

Datirt 5. Juli 1872. P. P.

Die Reinigung soll mittelst Filtriren durch schwammiges Eisen bewerkstelligt werden. Unter Hinzuziehung von Wärme kann das Verfahren auch auf feste, aber schmelzbare Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, angewendet werden.

2035. B. Todd, Newcastle-on-Tyne. „Verwerthung von Verbrennungs- und Röstgasen."

Datirt 5. Juli 1872.

Patentinhaber schlägt vor, die von Verbrennung von Kohlen oder von Rösten von Kiesen herrührenden Gase durch Schichten von Kohle oder Coaks, welche durch die unbenützte Wärme der verbrannten Kohle oder des gerösteten Kieses erhitzt werden, zu leiten. Die Kohlensäure wird zu brennbarem Kohlenoxyd, die schwefligsauren Gase zu Schwefel — der in kühl gehaltenen Leitungsröhren condensirt wird — reducirt.

---

[1]) Wahrscheinlich ist hierunter mit fein geschlämmtem Pfeifenthon oder mit Kreide vermischter Papierbrei zu verstehen.

Einem anderen Theile der Specification gemäss werden schwefel- und arsenhaltige Erze, nicht wie üblich unter Luftzutritt, sondern bei möglichstem Ausschlusse der Atmosphäre erhitzt, um die Bildung der bezüglichen Sauerstoffverbindungen zu verhindern. Die sich verflüchtigenden Theile, Schwefel, Arsen u. s. w., werden in mit Kohlenoxydgas erfüllten Kammern aufgefangen.

2044. W. Weldon, Putney bei London. „Behandlung verdünnten Chlores."

Datirt 6. Juli 1872.

Die Specifikation ist die detaillirte Beschreibung des unter 602/1872 patentirten Verfahrens [1]), welches darin besteht, dass man verdünntes Chlor so lange auf Kalkmilch einwirken lässt, bis sich ein aus Chlorcalcium und unterschwefligsaurem Kalke bestehendes Gemenge gebildet hat, und dass man hernach dieses Gemenge mit Salzsäure behandelt. Die nunmehr veröffentlichten Einzelnheiten sind die folgenden:

Die Einwirkung des Chlors auf die Kalkmilch findet in hohen Thürmen oder Schachten, die mit Ziegelstücken gefüllt sind, statt. Mehrere solcher Schachte stehen mit einander in Verbindung, und der Chlorstrom passirt durch alle derselben; der letzte Schacht ist mit einem Aspirator versehen oder mündet mittelst eines Kanales in einen gut ziehenden Schornstein. Sobald der Inhalt des ersten Schachtes in den gewünschten Zustand übergeführt worden ist, lässt man ihn abfliessen, bringt den Inhalt des zweiten Schachtes in den ersten, den des dritten in den zweiten u. s. f. und füllt den letzten Schacht mit frischer Kalkmilch. Dieses Transportiren der Chargen geschieht in der Weise, dass man dieselbe in am Fusse jedes Thurmes angebrachte Reservoirs laufen lässt, dass man die Milch des zweiten Reservoirs in das erste führt, aus dem dritten in das zweite u. s. f., und dass man dann die Flüssigkeit aus den Behältern in die ihnen zugehörigen Thürme pumpt.

Die mit Chlor auf den gewünschten Grad gesättigte Milch wird absetzen gelassen und die klare Lösung dann durch Abzapfen von dem unangegriffenen Kalke getrennt. Diese Chlorcalcium und Calciumhypochlorit enthaltende Flüssigkeit wird in dünnem Strahle in ein mit Salzsäure gefülltes geschlossenes Gefäss eingeführt. Das Vermengen der beiden Reagentien mag auch so bewerkstelligt werden, dass man beide gleichzeitig in die Blase treten lässt, und dass man die Strommengen mit Rücksicht auf vollständige Zersetzung regulirt. Als Mischgefäss dient am besten eine steinerne Kammer, wie solche im Weldon'schen Regenerationsprocesse zum Zersetzen der Salzsäure benützt wird.

Die in Verwendung kommende Salzsäure mag eine sehr verdünnte sein; die in der Sodafabrikation sich ergebenden äusserst wässrigen Salzsäureportionen, die bisher zur Chlorbereitung nicht brauchbar gewesen sind, lassen sich im neuen Verfahren recht gut verwenden.

Das in Rede stehende verdünnte Chlor mag aus verschiedenen Quellen kommen; es wird aber hauptsächlich solches gemeint, dass in dem von Weldon unter 317/1872 [2]) patentirten Verfahren entsteht, und welches in der Behandlung von mangansaurer Magnesia mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Glühen des Rückstandes unter Luftzutritt entsteht.

2093. J. R. Casbay, London. „Schutzfirnisse für Holz und Metall."

Datirt 11. Juli 1872.

Um genannte Materialien gegen die Einwirkung einer feuchten Atmosphäre oder vor Meerwasser zu schützen, werden selbe mit einer aus Carbolsäure und einem bituminösen Körper bestehenden Mischung überzogen. Der Mischung mag, je nach Erforderniss, ein Kupfer- oder Quecksilbersalz beigemengt werden.

---

[1]) Diese Ber. VI, 39.
[2]) Diese Ber. V, 836.

2097. H. C. Hill, Stevenage, Engl. „Pflastermaterial."
Datirt 11. Juli 1872.

Würfelförmige Holzblöcke werden in erhitzten Kammern getrocknet und sodann mit einer gegen Fäulniss und Rotten schützender Flüssigkeit getränkt. Ein lösliches Silicat mit ein wenig eines Wolframsalzes versetzt, oder ein Phosphat, oder eine Kautschuklösung, oder flüssiger Leim können zu dem Zwecke benutzt werden. Im letztern Falle wird der Block mit einer Gerbeflüssigkeit behandelt, durch die der Leim in eine dichte, zähe Decke verwandelt wird.

2109. E. L. Owen, Iron Acton bei Bristol, und G. Unterwood, London. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt 12. Juli 1872. P. P.

Um den Schwefel, zumal den in Gestalt von Schwefelkohlenstoff auftretenden, aus dem Leuchtgase fortzuschaffen, wird die Anwendung von Chlorbarium oder Bariumcarbonat vorgeschlagen. Es wird in der Patentbeschreibung Nichts über die Art der Anwendung gesagt.

2115. J. G. Tongue, London. (Für H. A. Hogel, New-York, und H. B. Bigelow, New-Haven, Conn., V. St.) „Künstlicher Dünger."
Datirt 18. Juli 1872

Knochenkohle wird, nach vorangegangenem Weichen in Wasser, mit Schwefelsäure angerührt, und dem so erhaltenen Breie setzt man getrocknetes Blut und Fleisch (letzteres von Fett befreit) zu und, je nach Umständen, auch ein salpetersaures Salz. Auf 1300 Pfd. Knochenkohle nimmt man 700 Pfd. Schwefelsäure von 60° Dichte; die Menge des zuzusetzenden Blutes und Fleisches beträgt 1000 Pfd.

Specialität des Verfahrens ist das mit Dampf geheizte Gefäss, in welchem die thierischen Stoffe getrocknet und die Materialien mit einander gemischt werden.

2118. E. C. C. Stanford, Glasgow. „Aufbewahrung von Seetang."
Datirt 18. Juli 1872.

Zweck der Operation ist, den während der Winterszeit in grossen Mengen auf die Küste geschleuderten Seetang bis zum Eintritte der günstigeren Jahreszeit, wo man ihn dann mit Leichtigkeit auf die Felder schaffen kann, aufzubewahren. Der Zweck wird durch Bestreuen der Schichten von Tang mit Chlorcalcium, oder durch Vermengen des Materials mit Seetangkohle, ganz gut erreicht. Beide Zusätze verhindern Fäulniss.

2119. W. B. Lake, London. (Für E. F. A. Schott, Seesen, Deutschl.) „Gyps-Cement."
Datirt 18. Juli 1872.

Natürlich vorkommender Anhydrid wird zu Pulver gemahlen, mit 78.5 pCt. Kalkstein oder Kreide, gleichfalls gepulvert, vermischt und das Gemisch in einem Siemens'schen Puddelofen geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird zerkleinert und ist zur Benutzung bereit.

46. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (15. bis 30. Januar).

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 171. Heft 1.)

Mittheilungen von Prof. Dr. Victor Meyer in Zürich:

1) Meyer, Victor. Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Erste Abhandlung. S. 1.
2) Meyer, Victor, und Wurster, C. Ueber einige Abkömmlinge des festen Dibrombenzols. S. 57.
3) Meyer, Victor, und Dulk, L. Untersuchungen über die Constitution einiger Chloralverbindungen. S. 65.

Jannasch, Paul. Darstellung und Untersuchung von krystallisirtem Xylol (Paradimethylbenzol). S. 79.

Jannasch, Paul, und Dieckmann, A. Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol. S. 83.

Schöne, Em. Ueber das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander. S. 87.

Priwoznik, E. Ueber die Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums und der Alkalien. S. 110.

Schiff, Hugo. Ueber Chromsuperoxyd. S. 116.

Symons, R., und Zincke, Th. Ueber Benzilsäure und Diphenylessigsäure. S. 117.

Horvath, A. Einfache Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen. S. 135.

II. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(Tome XXI. No. 2).

Bondonneau. De la dextrine. P. 50.

Berthelot. Préparation de l'acide acetique anhydre. P. 53.

Derselbe. Sur l'azotite d'ammoniaque. P. 55.

Derselbe. Sur les liqueurs titrées de permanganate de potasse. P. 58.

Derselbe. Sur la cohésion variable des précipités. P. 58.

Derselbe. Sur l'acétate de soude anhydre. P. 60.

III. Moniteur scientifique (Quesneville).

(1874; Janv.)

Brodie. Recherches expérimentales sur l'action de l'électricité sur les gaz. P. 7.

Henry Morton et Carrigton Bolton. Sur les spectres de fluorescence et d'absorption des sels d'uranium. P. 24.

Fischer. De l'essai des eaux potables. P. 40.

Bischof. De la purification de l'eau. P. 49.

Papillon. Les progrès récents concernant l'analyse et les propriétés du sang. P. 59.

Riffard. Méthode du dosage du sucre au moyen du fer. P. 83.

Joffre. Recherches sur les huiles minérales de Buxière-la-Grue et de Cardesse. P. 88.

Rieu. La garance et l'alizarine artificielle. P. 92.

IV. Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien.

(Bd. 68. Heft 1 und 2).

Maly und Donath. Beiträge zur Chemie der Knochen. S. 19.

Gottlieb. Ueber die Monochlorcitraconsäure. S. 159.

Derselbe. Ueber eine aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure. S. 174.

Barth und Senhofer. Ueber ein Condensationsprodukt aus der Oxybenzoësäure. S. 176.
Senhofer. Ueber Phenoltrisulfosäure. S. 185.
Lieben. Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene Capronsäure. S. 198.
Kottal. Ueber gährungscapronsaure Salze. S. 198.

V. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrg. 1874.

(Januar No. 1—4).

v. Jossa, H. Guss eines 12000 Ctr. schweren Ambosstahls zu Perm.
Simmersbach. Beiträge zur Salinentechnik.
Künzel. Mittheilungen aus der Praxis (Einfluss eines Chlorgehaltes auf die Eigenschaften gewisser Metalle).
Kerpely. Die Puddelöfen von Sellers und v. Ehrenwerth.
Schott. Ueber Bau- und Ornamentenguss.
Die Nickelgrube Gap in Pensylvanien.
Terhune. Versuche zu Tery, beim Bessemern Silicium statt Spiegeleisen zu verwenden.
Stelefeldt. Ueber Crosby's Methode der Golderzamalgamation.
Ledebur. Guss aus Hohofen oder Cupoloofen.
v. Leithner. Die grösstmöglichste Verwerthung von kupferarmen Kiesen.
Dubois und François. Gesteinbohrmaschinen.
Burkart. Die Bergwerksproduktion der Colonie Neu-Süd-Wales in Australien im Jahre 1872.
Clayton. Der Hunt- und Douglas-Kupferprocess mit Eisenchlorür.
Künzel's Phosphorbronze.
Rozan. Pattinsoniren und Raffiniren des Bleies mittelst Wasserdampfes.
Thum. Ueber Zinkwalzen (Dampfmaschine, Walzwerk).
Notizen: Agassiz †. Gotthardt-Tunnel. Härten von Stahl nach Caron. Koppmeyer, Bestimmung des Schwefels in Eisencarbureten. Fischer, Annetzen der Steinkohlen. Kleinwachter's Gasschmelzofen. Bischof, Kalisalzfund in Stassfurt. Geschichtliches über Zinkgewinnung aus Galmei. Szabo, Bestimmung der Feldspäthe in Gesteinen mittelst des Löthrohrs. Fauck's Freifallinstrument. Caron, über das krystallisirte oder verbrannte Eisen. Concentration der Eisenerze durch magnetische Wirkung. Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen. Pyrosilber. Eisen als Geschützrohrmaterial. Bothe, Beitrag zur Geschichte der Einführung der Dampfwagen in den Preussischen Landen. v. Schrötter, Beitrag zur Geschichte der Manganlegirungen. Kurtz, Alaunfabrikation zu Montioni bei Massa Maritima. Hart, Prüfung der Zinnerze. Kick, über das Aetzen von Eisen und Stahl. Tränken von Holz mit Paraffin. Ersetzung eines zerstörten Bodensteines in Eisenhohöfen. Wood, Verarbeitung des Roheisens für den Danksofen.
Referate aus Berggeist. Besprechung von Lottner's Bergbaukunde. Inhaltsangaben von Revue universelle livr. 1 de 1873; Jarolimek's Erfahrungen in Berg- und Hüttenwesen, Maschinen-, Aufbereitungs- und Bauwesen de 1872. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. 21, Lief. 3 und 4. Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. Kärnthner Zeitschrift, No. 1 und 2, 1874. Ann. d. mines, No. 4 de 1873. Neuere Litteratur.

VI. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse.

(Supplément. Août 1873).

Nichts Chemisches.

(Septembre 1873).

Besson, E. Note sur les thermomètres avertisseurs électriques.
Coning, de. Rapport sur l'indicateur de M. Besson.
Lauth, Ch. Note sur le noir d'aniline.
Brandt. Rapport sur la valeur comparée de l'alizarine artificielle et de la garance, presenté au nom du comité de chimie.

VII. Annales des mines.

(Tom IV. 4. livre de 1873).

Troost, L., et Hautefeuille, P. Recherches sur les fontes riches en silicium.

VIII. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

(Bd. 21. 3. Lief.)

Richter und Hübner. Die Bergwerke im Bezirke Pachuca und Real de Monte in Mexiko und die Amalgamation in Guanajuato.
Prietze. Die neueren Aufschlüsse auf dem Staasfurter Salzlager.
Richter und Hübner. Notizen über die Zugutemachung von Amalgamationsrückständen durch den Paterapocess etc.

(Bd. 21. 4. Lief.)

Produktion der Bergwerke und Salzgewinnung im preuss. Staate für 1872.
Produktion der Hütten im preuss. Staate für 1872.
Der Bergwerksbetrieb im preuss. Staate für 1872.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Februar.

Sitzung vom 9. Februar 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wurden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Ernst Laufer, K. Geologische Anstalt,
C. Lorenz, stud. chem., Behrenstrasse 49;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Prof. Dr. B. Naunyn, Königsberg i. Pr.,
Dr. B. Stahmer, Fabrikbesitzer in Hamburg, Schulstrasse 21,
Hermann Haffter, Apotheker in Weinfelden (Schweiz),
Rogge, Chemiker in der Oehler'schen Fabrik in Offenbach a./M.,
Eugen Obach, stud. chem. in Leipzig (Universitätslaborat.),
E. A. Grete, stud. chem. in Göttingen (Universitätslaborat.),
William Chance May, 16. Oliver Street, Boston (Mass.) U. S. A.

Hr. A. W. Hofmann lud die Mitglieder der Gesellschaft zu der am 23. Februar stattfindenden Poggendorff-Feier ein.

Am 14. Mai dieses Jahres seien es fünfzig Jahre, dass Hr. Prof. Poggendorff die Redaction der Annalen der Physik und Chemie übernommen habe. Abgesehen von sechs Ergänzungsbänden werde er alsdann einhundertfünfzig Bände dieser für den Fortschritt der Wissenschaft wichtigen Zeitschrift in ununterbrochener Folge herausgegeben haben. Ein so einzig dastehendes Jubiläum dürfe nicht ohne würdige Feier bleiben. Ein Comité, bestehend aus den HH. Dove, du Bois-Reymond, Hagen, Helmholtz, Riess, Siemens und dem Sprechenden, habe sich gebildet, um zu diesem Zwecke ein Festmahl zu veranstalten, welches eine möglichst grosse Anzahl der Freunde, Verehrer und Schüler Poggendorff's aus Nähe und Ferne vereinigen solle. Aus verschiedenen Gründen scheine es angemessen,

dies Festmahl nicht bis zum oben angegebenen, eigentlichen Datum des Jubiläums zu verschieben, sondern einen näher gelegenen Termin, noch in diesem Wintersemester, dafür zu bestimmen. Sonnabend, der 28. Februar, Abends 6 Uhr, sei dazu in Aussicht genommen. Eine Liste zur Unterschrift liege in dem chemischen Universitäts-Laboratorium auf.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Bolley et Kopp: *Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de la houille. Trad. de l'allemand par Gautier. Paris* 1874. (Geschenk des Hrn. Verf. Kopp.)

R. Ulbricht: Beiträge zur Methode der Weinanalyse, 2 Hefte. (Vom Hrn. Verf.)

Polytechnisches Notizblatt, herausgeg. von R. Böttger. 19. Jahrg. No. 1, 2, 3. (Vom Herausgeber.)

Mit der Bitte um Austausch:

Journal de Thérapeutique; publié par Gubler, Paris. 1re *année.* No. 1, 2.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 4.
Revue scientifique. No. 31, 32.
Journal of the Chemical society. Jahrg. 1863, 1864, 1865, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1874 *January.*
Archives des sciences phys. et nat. (Genève.) No. 193.
Revue hebdomadaire. No. 49, 50. 5ième *année,* No. 1, 2, 3, 4.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXI. No. 2, 3.
Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 171. Heft 1.
The American Chemist. Vol. IV. No. 6, 7.
Journal für practische Chemie. VIII. 4, 5, 6, 7.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1873. Mai bis October.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 3.

Mittheilungen.

47. Br. Radziszewski: Ueber die Constitution des Phenylbromäthyls und der von ihm abgeleiteten Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 2. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im 8. Hefte (VI. Band) dieser Berichte veröffentlichte ich eine Notiz über die Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol und bewies in derselben, dass beim Erhitzen dieser Körper in einem Oelbade, dessen Temperatur 140—150° C. betrug, Phenylbromäthyl und Styrolbromid erhalten wird. Das erste dieser Produkte zersetzt sich bei der Destillation in Styrol und Bromwasserstoffsäure. Diese Zersetzung scheint allen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Seitenkette mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten, gemeinschaftlich zu sein.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich wenigstens Phenylbrompropyl, worüber ich am Schlusse dieses Berichtes berichten werde.

Mittelst der Zincke'schen Methode stellte ich aus undestillirtem Phenylbromäthyl den Kohlenwasserstoff

$$C_6 H_5 - - C_2 H_4 - - C_6 H_4 - - - C_2 H_5$$

dar, um durch die Oxydation desselben einen Aufschluss über die relative Stellung der Seitenketten in derartigen Kohlenwasserstoffen zu finden, und obschon ich zwischen den Oxydationsprodukten dieses Kohlenwasserstoffes geringe Quantitäten von Benzoë- und Terephtalsäure fand, so war das Hauptoxydationsprodukt Parabenzoylbenzoësäure. Die Entstehung der Parabenzoylbenzoësäure war in diesem Falle schwierig zu erklären, denn man wäre genöthigt, anzunehmen, dass sich zuerst eine Zwischensäure von der Formel

$$C_6 H_5 . CO . CO . C_6 H_4 . CO . OH$$

bilde, welche Kohlenoxyd in Gestalt von Kohlendioxyd verliert, indem die übrigbleibenden Reste sich mit einander verbinden. Da aber ein solcher Mechanismus von chemischen Reaktionen keine Analogie besitzt, da ich ferner in meinen weiteren Untersuchungen keine Uebergangsprodukte auffinden konnte, so gelangte ich zu der Ansicht, dass die Mittelkette $C_2 H_4$ eine specielle Constitution besitzt. Um dies experimentell nachzuweisen, beschloss ich, Phenylbromäthyl in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln. Das Verfahren dabei war folgendes: Phenylbromäthyl wurde in zwei Volumen Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge trockenen Silberacetats vermischt. Die Reaktion erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gemisch erwärmt sich bedeutend, Bromsilber wird ausgeschieden, und gleichzeitig mit geringen Quantitäten Styrol bildet sich das gewünschte Acetat, welches nur durch anhaltendes Auswaschen mit Eisessig sich aus dem Bromsilber ausziehen lässt. Das Phenyläthylacetat unterliegt während des Fractionirens einer partiellen Zersetzung und zerfällt in Styrol und Essigsäure. Der Antheil, welcher nach längerem Fractioniren constant bei 213—216° C. übergeht, besitzt einen angenehmen Geruch nach Jasmin, hat ein spec. Gew. von 1.05 bei 17° C. und ergab bei der Analyse befriedigende Resultate. Wird dieser Aether mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali versetzt, so erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol. Ein viel günstigeres Resultat wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Aetznatron anwendet, zu welcher man etwas Alkohol zusetzt und diese Flüssigkeit sammt dem Acetat eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt. Der auf diese Weise sowohl aus ganz reinem Phenyläthylacetat, wie auch aus rohem, zwischen 200—230° C. siedendem Aether, erhaltene Alkohol siedet constant bei 202—204° C. (Berthelot gibt für seinen „alcool styrolénique" eine Siedetemperatur von 225° C. an, welche die theoretische Siedetemperatur für den entsprechenden Normalalkohol ist). Bei der

Oxydation liefert dieser Alkohol keine Phenylessigsäure, sondern verwandelt sich leicht in eine neutrale Flüssigkeit welche ohne Zweifel Acetophenon ist. Es ist also ein secundärer Alkohol, identisch mit dem von A. Emmerling u. C. Engler durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon erhaltenen Alkohol. Es folgt daraus, dass dem Phenylbromäthyl die Formel $C_6H_5 - - CHBr - - CH_3$ entspricht. Um die Identität des so erhaltenen Alkohols durch ein vergleichendes Studium zu beweisen, veranlasste ich den Hrn. Fr. Miazgà, die Arbeiten Emmerling's und Engler's zu wiederholen. Der dargestellte Alkohol siedete ebenfalls bei 202—204°, wobei die Erfahrung gemacht wurde, dass, wenn man diesen Alkohol tropfenweise in einen Ueberschuss von Chloracetyl giesst, sich vorwiegend Essigsäure und Phenylchloräthyl bildet. Dieser letztere mit Silberacetat gab einen mit dem oben beschriebenen identischen Essigäther. — Phenylbromäthyl mit einer alkoholischen Lösung von reinem Cyankalium (Kalium cyanatum v. h. p. aus der Fabrik von H. Tromsdorff) erhitzt, giebt Styrol, Metastyrol, andere noch nicht von mir untersuchte Produkte und eine nur geringe Menge eines Nitrils, welches mit Aetzkali eine flüssige Säure liefert. Das Calciumsalz dieser Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, war aber noch nicht analysirt. Ob diese Säure Hydroatropasäure ist, und ob sich aus derselben Atropasäure darstellen lässt, werden erst künftige Untersuchungen zeigen. Da aber das von Fittig erhaltene Phenylchloräthyl unter diesen Umständen fast die theoretisch verlangte Menge von Hydrozimmtsäure liefert, so besitzt das Phenyläthylchlorür unstreitig die Formel $C_6H_5 - - CH_2 - - CH_2Cl$. Mit Hülfe dieses Chlorürs hoffe ich, den normalen Phenyläthylalkohol und den Kohlenwasserstoff $C_6H_5 - - CH_2 - - CH_2 - - C_6H_4 - - C_2H_5$ zu erhalten, wenn das in der Gruppe CH_3 enthaltene Chlor einer Reaktion in dieser Richtung fähig ist.

Phenylbromäthyl mit Benzol und Zinkstaub versetzt, liefert mit Leichtigkeit einen bei 268—270° C. constant siedenden Kohlenwasserstoff, welcher der Formel $C_{14}H_{14}$ entspricht. Bei der Oxydation mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert er Benzophenon. Es ist also das vor Kurzem aus Diphenyltrichloraethan von Goldschmiedt erhaltene Diphenylaethan. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich auf diesem Wege rasch und mit grosser Leichtigkeit. Seine Constitution entspricht der Formel $C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - - C_6H_5$. Gleichzeitig bildet sich stets um so reichlicher, je mehr man Benzol anwendet, ein fester, schneeweisser, angenehm riechender Körper, der bei 124° C. schmilzt. Ueber diesen Körper, sowie über die physikalischen Eigenschaften des Aethyl-Diphenyläthans werde ich in Kurzem genauer berichten.

Die angeführten Erfahrungen erklären uns zur Genüge, warum

der Kohlenwasserstoff $C_6H_5 \cdots C_2H_4 \cdots C_6H_4 \cdots C_2H$ bei der Oxydation als Hauptprodukt Parabenzoylbenzoësäure lieferte. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist

$$C_6H_5 \cdots \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CH_3,$$

und er ist ein Homologes des Diphenylaethans. Mit der Darstellung des Zwischengliedes $C_6H_5 \cdots \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$ und anderer Homologen befasst sich in meinem Laboratorium gegenwärtig Herr E. Bandrowski.

Schliesslich will ich bemerken, dass die leichte Bildung des Diphenyläthans und seiner Homologen, sowie die leichte Ueberzeugung vermittelst der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe, ob die Mittelkette die Constitution $CH_2 \cdots CH_2$ oder $CH \cdots CH_3$ besitzt, viel leichter zur Ermittelung der Stellung der Hologene in den aromatischen Kohlenwasserstoffen dienen kann, als die bis jetzt übliche Methode der Alkoholdarstellung. Es unterliegt keinem Zweifel, dass z. B.

$$C_6H_5 \cdots CHBr \cdots CH_2 \cdots CH_3$$

uns Diphenylpropan, und weiter durch Oxydation Benzophenon liefern wird, während $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CHBr \cdots CH_3$ einen Kohlenwasserstoff erzeugt, welcher in Folge der Oxydation Benzoë- und Dicarbonsäure geben wird. Jetzt kann ich schon erwähnen, dass Phenylpropyl, erhalten aus Brombenzol und normalem Brompropyl, mit Brom bei einer Temperatur von 150—160° C. behandelt, Phenylbrompropyl liefert, welches der Destillation unterworfen in Phenylallyl unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoffsäure übergeht. Das Dibromid dieses Phenylallyls schmilzt bei 60° C. Es scheint also, dass es identisch ist mit dem von Fittig beschriebenen Phenylallyl. Die weiteren Untersuchungen über die Eigenschaften und die Constitution des so erhaltenen Phenylallyls sind begonnen.

Lemberg, den 29. Januar 1874.

---

48. Br. Radziszewski und A. Sokolowski: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium.

(Eingegangen am 2. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem hat einer von uns bewiesen[1]), dass durch die Einwirkung von Schwefel auf phenylessigsaures Barium sich Stilben bildet und daneben bedeutende Quantitäten von Gasen, unter welchen

[1]) Diese Berichte VI, S. 190.

Schwefelwasserstoff sich vorfindet. Der Retortenrückstand bestand, wie nähere Untersuchungen zeigten, aus Kohle und Bariumsulfid; Bariumsulfat war nicht zugegen. Neuere Studien über diesen Gegenstand erwiesen, dass unter den sich entwickelnden Gasen sich auch beträchtliche Mengen Kohlendioxyd vorfinden, sodass, wenn man die Bildung der Kohle als secundäre Zersetzung annimmt, die Entstehung des Stilben sich folgendermassen ausdrücken lässt:

$$(C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CO_2)_2Ba + S_2 = C_6H_5 \cdots CH = CH \cdots C_6H_5 + BaS + H_2S + 2\,CO_2$$

Diese Einwirkung steht mit der von Pfankuch beschriebenen Methode der Darstellung des Tolans im Widerspruche. Nach Pfankuch nämlich soll sich durch die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium die theoretisch verlangte Menge Tolan und Bariumsulfat nach der Gleichung:

$$(C_6H_5 \cdots CO_2)_2Ba + S = C_6H_5 \cdots C \equiv C \cdots C_6H_5 + BaSO_4$$

bilden.

In Folge dessen sowohl, als auch des Bedarfs an grösseren Quantitäten von Tolan für andere Zwecke, benutzten wir mehr als zwei Kilo benzoësaures Barium, um die Ueberzeugung zu gewinnen, unter was für Bedingungen Tolan nach dieser Methode sich am vortheilhaftesten darstellen lässt. Unsere Untersuchungen bewiesen leider, dass erstens die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium eine sehr complicirte ist, und zweitens, dass in keinem Falle sich weder Tolan, noch Bariumsulfat bilde.

Das zu diesen Versuchen verwendete benzoësaure Barium, sowie die Schwefelblumen, wurden auf das sorgfältigste getrocknet. Das Verhältniss des Schwefels zum Salze war sowohl das theoretisch angegebene, wie auch 2, 3 bis 4 mal grösser. In allen Fällen blieb die Natur der Produkte dieselbe; nur ihre Menge war verschieden, und je weniger Schwefel benutzt wurde, desto reichlicher bildete sich Benzophenon. Indem wir Schritt für Schritt den Angaben Pfankuch's folgten, oder indem wir das Destillat der Fractionirung unterwarfen, erhielten wir: 1) Benzol, leicht erkenntlich an seinem Siedepunkte, dem Erstarrungsvermögen bei niederer Temperatur, dem charakteristischen Geruch seiner Nitroprodukte u. s. w., 2) Benzoësäure mit dem Schmelzpunkt 120°, deren Silbersalz analysirt wurde[1]), 3) Diphenyl mit einem Schmelzpunkt von 70°.5 C., welches durch ver-

[1]) Hr. Znatowicz, Assistent des Hrn. Prof. Dr. Freund, hat mir eben mitgetheilt, dass er bei der Destillation von benzoësaurem Barium mit Schwefel ebenfalls kein Tolan erhalten habe, dabei aber die Bildung von Benzaldehyd bemerkte. Es ist möglich, dass wenigstens ein Theil der von uns gefundenen Benzoësäure ihre Entstehung der Oxydation des Benzaldehyds durch die Luft verdankt.
Br. R.

gleichendes Studium und mittelst der Elementaranalyse identificirt wurde, 4) Benzophenon mit dem Schmelzpunkt von 46° und dem Siedepunkt von 300° C., 5) Eine hochsiedende Mercaptanverbindung, welche Schwefel enthält und sich mit Quecksilberoxyd verbindet, die aber wegen zu geringer Quantitäten nicht näher untersucht werden konnte. Wir müssen noch hinzufügen, dass bei der Destillation des durch die Einwirkung des Schwefels auf benzoësaures Barium erhaltenen Produktes die Fraction, die zwischen 295—300° C. übergeht, eine schöne smaragdgrüne Farbe besitzt. In einer Vorlage gesammelt, nimmt sie eine violette Färbung an, hierauf wird sie gelb, und schliesslich krystallisirt sie zum grössten Theil. Die so erhaltenen Krystalle sind Benzophenon, dessen Entstehung stets von einer Schwefelwasserstoffbildung begleitet ist. Die Analyse des grünen Produkts führte zu keinem Resultat, wahrscheinlich ist es ein Gemisch, dessen Bestandtheile wir nicht trennen konnten. 6) Der Retortenrückstand besteht aus Kohle und Bariumsulfid. 7) Während der Destillation entwickeln sich verschiedene Gase, unter denen wir die Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd ermittelten.

Es folgt daraus, dass die Einwirkung sich als sehr complicirt herausstellt. Die Bildung von Diphenyl und Kohlendioxyd lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_6H_5 - CO_2)_2Ba + S = BaS + 2CO_2 + (C_6H_5)_2.$$

Die Bildung des Benzols und des Benzophenons scheint von der Einwirkung der Wärme auf benzoësaures Barium herzurühren, der Schwefelwasserstoff und die mercaptanähnliche Verbindung von der Einwirkung des Schwefels auf den Benzolkern und die Benzoësäure von der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Benzoat. — Es bilden sich auch immer etwas theerartige Produkte, welche nicht ohne Zersetzung destillirbar sind.

Indem aber Pfankuch diese Einwirkung als die beste Darstellungsmethode des Tolans angiebt und ausdrücklich sagt, dass bei gut geleiteter Operation mindestens 90 pCt. Tolan gewonnen wird, so wäre es wünschenswerth, dass Hr. Pfankuch näher die Bedingungen des Versuches beschriebe und angäbe, worauf eigentlich das Gelingen dieser Operation beruhen soll.

Lemberg, den 29. Januar 1874.

---

49. v. Gorup-Besanez: Leucin neben Asparagin in dem frischen Safte der Wickenkeime.

(Eingegangen am 5. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Mehr und mehr kommt unter Chemikern und Physiologen die Ansicht zur Geltung, dass Leucin und Tyrosin, länget gekannte Spaltungsprodukte der Eiweissstoffe, zu diesen in viel näherer Beziehung stehen, als man früher voraussetzte. Ihr nicht seltenes Vorkommen im lebenden Thierorganismus, ihr Auftreten im Harn bei gewissen Krankheiten, ihre innerhalb weniger Stunden erfolgende Bildung bei der Peptonisirung der Eiweissstoffe durch Bauchspeichel und andere Gründe mehr sprechen dafür, dass sie, ganz besonders aber Leucin, zu den nächsten Derivaten der Eiweissstoffe gehören. Seitdem aber unter den Zersetzungsprodukten der Letzteren auch Asparaginsäure aufgefunden ist, und das Asparagin selbst, auf Grund seines massenhaften Auftretens während der Keimperiode der Papilionaceen, sowie seines Verschwindens in späteren Entwicklungsphasen der Pflanzen als „Translationsform" der Proteinstoffe betrachtet wird (Pfeffer, J. Sachs), ist auch dieses Amid für die brennende Frage der Constitution der Eiweisskörper bedeutungsvoll geworden. Bei dieser Sachlage dürfte die von mir jüngst gemachte Beobachtung, dass sich in dem ganz frischen, durch rasches Aufkochen, theilweise auch durch Dialyse von Eiweissstoffen völlig befreiten Safte der auf feuchter Gartenerde und im Dunkeln gekeimten Wicken neben Asparagin eine nicht unerhebliche Menge von Leucin vorfinden kann, nicht ohne chemisches und physiologisches Interesse sein. Die von dem ausgeschiedenen Asparagin getrennte Mutterlauge, etwas weiter concentrirt, schied nach kurzer Zeit einen körnigen Körper ab, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krusten bildete, und dessen mikroskopische Formen (scharf contourirte Kugeln) vollkommen mit den für Leucin so ausserordentlich charakteristischen übereinstimmten.

Dieser Körper, auf Gypsplatten getrocknet, löste sich in kochendem Weingeist von 75 pCt. ziemlich leicht und schied sich beim Erkalten der Lösung in ähnlicher Form wieder ab. Unter dem Mikroskop erschienen nun aber die Kugeln radial gestreift und auch wohl an den Contouren mit spiessigen Nadeln besetzt. Genau so verhält sich aber das Leucin. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist weiter gereinigt, zeigte er in der That alle Eigenschaften und Reactionen des Leucins.

In einer Glasröhre vorsichtig erhitzt, lieferte er ein weisses, wolliges Sublimat und amylaminähnlich riechende, alkalisch reagirende Dämpfe, auf Platinblech mit etwas Salpetersäure abgedampft, einen Rückstand, der beim Erwärmen mit etwas Natronlauge sich zu einem kugeligen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen zusammenzog

(sehr charakteristische von Scherer angegebene Reaction); er löste sich in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in heissem Weingeist, und es wurden seine wässerigen Lösungen durch Eisen- und Kupfersalze, sowie durch Bleizucker nicht, wohl aber durch Bleizucker und Ammoniak gefällt; er gab endlich mit Salz- und Salpetersäure Lösungen, die beim vorsichtigen Verdunsten krystallisirende Verbindungen ausschieden, und in concentrirter salzsaurer Lösung einen gelben Niederschlag des Platindoppelsalzes. Nach allen diesen Reactionen lag hier unzweifelhaft Leucin vor.

Vorläufig glaube ich mich aller Conjecturen über die mögliche Bedeutung dieser Beobachtung, so nahe sie auch liegen mögen, enthalten zu sollen; ich halte sie aber für wichtig genug, um sie weiter zu verfolgen. Die nächstliegende Aufgabe wird sein, zu ermitteln, ob das Vorkommen des Leucins unter den gegebenen Bedingungen ein constantes ist; dann aber wird das Verhältniss des Leucins zu dem gleichzeitig vorhandenen Asparagin und zur Menge der Eiweisskörper festzustellen sein. Vor mehreren Jahren erhielt H. Reinsch aus dem Safte von *Chenopodium album*, und zwar aus der jungen, vor dem Blühen gesammelten Pflanze, einen Körper, welchen er Chenopodin nannte. Die mikroskopischen Formen, welche derselbe bei seiner Abscheidung aus seiner Lösung zeigte, und welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, stimmten mit jenen des Leucins so vollkommen überein, dass ich keinen Augenblick daran zweifelte, dass er Leucin war. Die von Hrn. Reinsch später gegebene Beschreibung seines Chenopodins [1]) konnte mich in meiner Ansicht nur bestärken, denn sie passte in allen wesentlichen Punkten auf Leucin.

Wie ich einer Stelle in „Husemann die Pflanzenstoffe" [2]) entnehme, erklärt auch Dragendorff das Chenopodin für Leucin. Leider bin ich nicht in der Lage, die Angabe Dragendorff's näher zu würdigen, da ich mir die Originalquelle derselben: eine Dorpater Dissertation (Bergmann, das putride Gift, 1866) bisher nicht verschaffen konnte. Weitere Angaben über das Vorkommen des Leucins in Pflanzensäften liegen meines Wissens nicht vor.

---

[1]) Neues Jahrbuch d. Pharmac. XX, 268. XXI, 128. XXIII, 78. XXVII, 198.
[2]) S. 100.

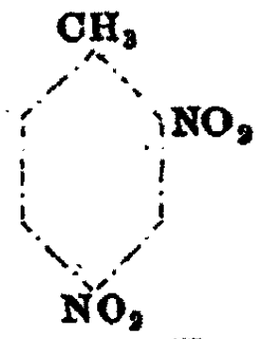
50. C. Wurster: Die Constitution des Dinitrobenzols.

(Eingegangen am 5. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Verschiedene in meiner letzten Abhandlung angeführte Thatsachen sprechen für die Meta (1, 3)-Stellung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols. Da dieses aber aus dem Dinitrobenzol erhalten wird, so war hierdurch die Darstellung des Dinitrobenzols sehr zweifelhaft geworden und eine Untersuchung über die relative Stellung der Nitrogruppen in demselben sehr wünschenswerth.

Unter den zur Entscheidung dieser Frage tauglichen Körpern erscheint das Dinitrotoluol besonders geeignet.

Die Constitution des Dinitrotoluols ist bei Zugrundelegung der jetzt angenommenen Hypothesen nicht zu bezweifeln. Dasselbe entsteht sowohl durch weiteres Nitriren des Paranitrotoluols, als auch des (der Salicylreihe angehörenden) Orthonitrotoluols, und kann durch Eliminirung einer Nitrogruppe wieder in Orthonitrotoluol umgewandelt werden. Das Binitrotoluol besitzt hiernach folgende Constitution



Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer das Dinitrotoluol zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung gewählt; da in demselben die Nitrogruppen die Stellung 1, 3 besitzen, so musste nach Oxydation des Methyls zu Carboxyl, Amidirung der Nitrogruppen und Abspaltung der Kohlensäure aus der zu erwartenden Diamidobenzoësäure ein Phenylendiamin ebenfalls mit der Metastellung der NH_2-Gruppen entstehen. Besitzen nun im Dinitrobenzol die Nitro-Gruppen die Metastellung, so muss das aus Dinitrotoluol entstehende Phenylendiamin identisch mit dem aus Dinitrobenzol erhaltenen sein.

Der Verlauf der Arbeit bestätigte vollkommen diese Voraussetzungen. Ich erhielt aus Dinitrotoluol beinahe in theoretischer Menge das bei 64° schmelzende Phenylendiamin (das aus Dinitrobenzol erhaltene α-Phenylendiamin von Hofmann, Paraphenylendiamin) mit allen seinen characteristischen Eigenschaften.

Phenylendiamin aus Dinitrotoluol.

Die durch Oxydation des Dinitrotoluols entstehende Dinitrobenzoësäure ist schon von Tiemann und Judson[1]) erhalten

[1]) Diese Berichte III, S. 228.

worden, doch gelingt die Oxydation bei Anwendung von nicht ganz concentrirter Salpetersäure schwer. Es bedarf wochenlanges Erhitzen im offenen Gefäss, um eine kleine Menge Dinitrotoluol in Dinitrobenzoësäure umzuwandeln. Arbeitet man im zugeschmolzenen Rohre, so dürfen die Röhren höchstens mit einem Grm. Dinitrotoluol beschickt werden. Dies verlangsamte die Arbeit sehr, da ich nicht weniger als 80 Röhren anzuwenden genöthigt war, von denen mehr als 40 explodirten.

Nach einigen Stunden Erhitzens auf 160° ist alles Dinitrotoluol oxydirt, und die Dinitrobenzoësäure krystallisirt beim Erkalten heraus, oder es bildet sich eine übersättigte Lösung, welche erst beim Austreten der Gase erstarrt und die Capillare verstopft. Durch das in grosser Menge gebildete Stickoxyd ist in den Röhren ein sehr grosser Druck vorhanden, sodass beim Oeffnen das austretende Gas die meiste Flüssigkeit herausschleudert. Häufiger noch verstopft sich, wie vorhin schon angedeutet, durch sich ausscheidende Dinitrobenzoësäure die Capillare, und glaubt man, da keine Gasausströmung mehr stattfindet, die Röhren geöffnet, während noch ein enormer Druck darin vorhanden ist, worauf dann dieselben, beim Versuche, sie abzusprengen, in der Hand explodiren. Um sich möglichst vor Verlust und Gefahr zu hüten, lässt man die gut umwickelte Röhre erst in der Flamme aufblasen, hält die Oeffnung in einen starkwandigen Kolben und bricht, sowie die Gasentwickelung nachlässt, die Kapillare weiter ab. Der mitgerissene Inhalt befindet sich nun im Kolben.

Zur Gewinnung der Säure wurde der Inhalt der Röhren auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die saure Mutterlauge gab beim Schütteln mit Aether an denselben noch beträchtliche Mengen von Dinitrobenzoësäure ab. Die Säure ist sogleich rein, und ich kann die Angaben von Tiemann und Judson über die Eigenschaften derselben vollkommen bestätigen.

Die Reduction gelingt sehr leicht. Beim Zusammenbringen der Dinitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 179) mit Zinn und Salzsäure erhitzt sich die Masse ohne äussere Wärmezufuhr bis zum Kochen. Nach dem Erkalten krystallisirt ein Zinndoppelsalz in schönen Nadeln heraus. Dasselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der eingedampften Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen, harten, röthlich gefärbten Krystallen ab. Aus der Mutterlauge kann noch etwas, doch sehr unreines Salz erhalten werden.

Das so erhaltene salzsaure Salz hielt ich anfangs für salzsaure Diamidobenzoësäure; doch überzeugte ich mich, dafs bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure sich gleichzeitig CO_2 abspaltet und ohne Weiteres salzsaures Phenylendiamin entsteht. — (In analoger Weise

erhielt bekanntlich Faust aus Nitrophtalsäure durch Zinn und Salzsäure direkt Kohlensäure und Amidobenzoësäure).

Zur Isolirung des Phenylendiamins aus dem Salze fand ich es zweckmässig, dasselbe mit Barythydrat zu destilliren.

Bei den ersten schon vor einiger Zeit angestellten Versuchen erhielt ich bei Anwendung von nicht ganz reinem Salze und Destillation in Glasretorten ein stark gefärbtes Destillat. Durch Zusatz von kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Destillation wurde eine bei ca. 270° siedende flüssige Base erhalten, die sich beim Stehen über Schwefelsäure rasch bräunte und nach mehreren Wochen noch nicht erstarrt war. Dieses Verhalten sprach sehr für das Vorliegen von Paraphenylendiamin. Der Güte des Hrn. Prof. Zincke verdanke ich eine kleine Menge festen Paraphenylendiamins aus Dinitrobrombenzol. Beim Zusammenbringen eines Krystalls mit dem ziemlich dunkel gefärbten Oele erstarrte dasselbe sofort durch die ganze Masse, doch war es durch das lange Stehen schon stark verharzt.

Die weiteren Versuche wurden mit reinem aus rauchender Salzsäure umkrystallisirten Salze ausgeführt; ich zog das Arbeiten in Verbrennungsröhren dem in Retorten vor und erhielt hierbei eine viel glattere Reaction. Beim Zusammenreiben des salzsauren Salzes mit Aetzbaryt verflüssigt sich die Masse, das Wasser wird auf dem Wasserbade möglichst verjagt und das nach dem Erkalten sehr hart gewordene Gemisch in Verbrennungsröhren erhitzt. Zuerst schmilzt die Substanz, und es entweicht viel Wasser. Sie wird dann wieder fest, und beim stärkeren Erhitzen destillirt ein schwach gelb gefärbtes Oel über, das sofort im Kühler zu einer grossstrahligen Krystallmasse erstarrte; man muss desshalb die Röhre vor Verstopfung hüten und darf, da der Rückstand sich stark aufbläht, überhaupt das Verbrennungsrohr nur zur Hälfte füllen. Die wiederholt geschmolzene Base erstarrte nach dem Erkalten sofort wieder und spaltet sich hierbei in fächerförmig auseinander laufende Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 63° bis 64°. Das so erhaltene Phenylendiamin ist sogleich rein. Die Eigenschaften desselben stimmen mit den in den Lehrbüchern und von Zincke und Sintenis[1]) für das Paraphenylendiamin angegebenen überein. Die beinahe farblosen Krystalle waren nach zweitägigem Liegen an der Luft grün geworden. In derselben Zeit hatten sich andere, über Schwefelsäure liegende tief purpurroth gefärbt.

Das aus Dinitrobenzol zur Vergleichung dargestelle Phenylendiamin verhielt sich ganz analog. Dasselbe erstarrte anfangs nicht, dagegen sofort bei der Berührung mit einem Krystall der aus Dinitrotoluol gewonnenen Base.

---

[1]) Diese Berichte V, S. 792.

Das salzsaure Salz der Base, aus rauchender Salzsäure umkrystallisirt, stellte sich in kleinen, harten, schwach röthlich gefärbten Krystallen dar.

Das Platindoppelsalz, in kleinen gelben Nadeln krystallisirend, ergab:

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{matrix}PtCl_4$.		Gefunden. I.	II.
Pt	37.91 pCt.	37.75	37.41 pCt.

Das salzsaure Salz ergab:

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{matrix}$.		Gefunden. I.	II.
Cl	39.23	39.07	39.09.

In einem andern Versuche wurde, um jede bei hoher Temperatur verlaufende Reaction zu vermeiden, direkt das aus Dinitrobenzoësäure durch Reduction erhaltene Chlorhydrat mit Natron versetzt und mit Aether geschüttelt; das beim Verdunsten zurückbleibende Oel erstarrte augenblicklich beim Berühren mit einem Krystall von Phenylendiamin, beim Destilliren erstarrte es im Kühlrohr zu einer bei 63° C. schmelzenden Krystallmasse. Das direkt durch Reduction erhaltene Chlorhydrat ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	39.23	39.27.

Die Base ging vollständig zwischen 270° und 276° über.

Nach dem eben Gesagten ist an der Identität des erhaltenen Phenylendiamins mit dem bisher sogenannten Paraphenylendiamin, nicht zu zweifeln.

Durch dieses Resultat sind also die Ansichten, welche dem Dinitrobenzol die Metastellung zuschreiben, neu bestätigt. Ich habe, von einem die Nitrogruppen in der Stellung 1, 3 besitzenden Körper ausgehend, ganz glatt, in beinahe theoretischer Menge, ohne jedes Nebenprodukt dasjenige Phenylendiamin erhalten, welches aus Dinitrobenzol entsteht, und müsste desshalb auch dem Dinitrobenzol die Stellung 1, 3 zukommen.

Doch halte ich die Frage noch nicht für endgültig entschieden, so lange andere ebenso schwer wiegende Uebergänge vorliegen, welche für die Parastellung des Dinitrobenzols sprechen [1]). Wir sind durchaus nicht berechtigt, solche Uebergänge zu vernachlässigen, besonders wenn nicht experimentelles Material uns zum Gegentheile zwingt, sondern es lediglich auf allgemeine äussere Aehnlichkeiten von Körpern fundirte Speculationen sind, die dies veranlassen. Es werden

[1]) Vgl. V. Meyer und Wurster Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 171, S. 57.

durch diese vielen Uebergänge anfangs Complicationen hervorgerufen, doch zweifle ich nicht, dass sie sich bei gehöriger Bearbeitung des Gegenstandes in einfacher Weise lösen werden.

Es wird sich bald herausstellen, welche Reactionen bei Stellungsbestimmungen unbedingt angewendet werden können, und welche nicht. Hauptsächlich sind es die Uebergänge, die mit Hülfe von Sulfosäuren ausgeführt sind, welche nicht mit den anderen übereinstimmen. Es wäre desshalb an der Zeit zu untersuchen, ob nicht bei diesen Sulfoverbindungen ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie ihn Merz und Weith bei der α-Naphtalinsulfosäure beobachtet haben, dass nämlich dieselbe beim Erhitzen in β-Naphtalinsulfosäure übergeht und nebenbei sowohl freies Naphtalin als auch freie Schwefelsäure auftritt. Jedenfalls verlaufen Reactionen, bei welchen ein substituirtes Atom oder Atomcomplex durch ein anderes ersetzt wird, zuweilen in Wirklichkeit nicht so einfach, als unsere Formel auf dem Papiere es ausdrückt, und es dürften im Allgemeinen Reactionen, bei welchen Eliminirung einer Gruppe statt hat, zuverlässiger sein.

In vollständiger Uebereinstimmung mit meinen Versuchen stehen namentlich die Arbeiten von Salkowski und G. Schulz[1]). Drei mit grosser Wahrscheinlichkeit der Parareihe angehörige Benzolderivate (nicht flüchtiges Nitrophenol, bei 140° schmelzendes Phenylendiamin [2]) und Benzidin) lassen sich in Chinon überführen.

Schliesslich fühle ich mich zu der Bemerkung veranlasst, dass die sachlich ganz unmotivirte Veröffentlichung[3]) einer von mir gelegentlich Hrn. Dr. Th. Petersen gemachten privaten brieflichen Mittheilung über diesen Gegenstand ganz ohne mein Wissen und Willen erfolgt ist, und dass ich diese Veröffentlichung bedaure.

V. Meyer's Laboratorium.

Zürich, den 3. Februar 1874.

---

51. C. Rammelsberg: Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen natürlicher Schwefel-, Arsen- und Schwefelarsenverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar 1874.)

Die Heteromorphie der Schwefelmetalle ist eine bekannte Sache. Wir kennen Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink in zweierlei

---

[1]) Diese Ber. VII, S. 42 und 52.

[2]) Dieser Körper erscheint jetzt wahrscheinlich als Paraverbindung, da das bei 99° schmelzende der Ortho-, das bei 64° schmelzende nach Obigem der Metareihe anzugehören scheint.

[3]) Diese Ber. VII, 68.

Formen, allein das bekannteste Beispiel liefert wohl das Eisenbisulfuret, FeS^2, welches in regulärer Form den Eisenkies, in zweigliedriger den Markasit oder Speerkies bildet, zwei in allen Eigenschaften, ausgenommen den chemischen, sehr verschiedene Mineralien.

Diese beiden Formen des Schwefeleisens kehren nun bei gewissen Schwefelarsenmetallen wieder, und zwar in der Weise, dass wir vollkommen berechtigt sind, diese Uebereinstimmung als Isomorphie zu bezeichnen. Die reguläre Form des Eisenkieses, seine pyritoedrische Hemiedrie, der thermoelektrische Gegensatz der rechten und linken Hälftflächner, alle diese Eigenthümlichkeiten sind vorhanden am Kobaltglanz und auch, was die Form betrifft, am Nickelglanz. Beide haben eine insofern constante Zusammensetzung, als sie RAsS sind (Antimonnickelglanz ist NiSbS). Sie variiren jedoch zugleich, indem sie isomorphe Mischungen von CoAsS, NiAsS und FeAsS sind, von welchen im Kobaltglanz die erste, im Arsen-Nickelglanz die zweite vorherrscht.

Es ist also FeS^2 isomorph mit FeAsS, CoAsS und NiAsS. Man hat daher gesagt, Arsen sei mit Schwefel isomorph. Die Erfahrung spricht indessen dagegen, und ausserdem folgt aus der Isomorphie von Verbindungen nicht nothwendig diejenige ihrer Bestandtheile; sodann beweisen die bestimmten Schwefelungsstufen des Arsens und die Sulfosalze desselben, dass Arsen und Schwefel durchaus nicht Vertreter in Verbindungen sind, sodass etwa 1 At. Schwefel die Stelle von 1 At. Arsen einnehmen könnte.

Auch die zweite Form des Eisenbisulfurets wiederholt sich vollständig im Arsenikkies, welcher mit dem Speerkies die zweigliedrige Krystallform gemein hat. Da der Arsenikkies constant als FeAsS sich ergeben hat, wozu bisweilen CoAsS tritt, so haben wir eine reguläre und eine zweigliedrige Reihe von Schwefel- und Schwefelarsenverbindungen, RS^2 und RAsS (und RSbS), in welchen R = Fe, Co, Ni ist.

Es liegt nahe, eine Verbindung RAsS als $RS^2 + RAs^2$ sich zu denken. Diese schon längst angenommene Constitution erklärt ihre Isomorphie mit dem Bisulfuret, allein es folgt auch, dass das Bisulfuret mit dem Arsenmetall isomorph sein müsse.

Dies führt uns zu den Verbindungen des Arsens mit Eisen, Nickel, Kobalt, mit elektropositiven Metallen überhaupt. Unter den Mineralien treffen wir eine ziemliche Anzahl derselben, und zwar stossen wir auch hier auf isomorphe Mischungen, dergestalt, dass das Mineral „Arsenikeisen" mitunter Kobalt und Nickel, der Roth- und Weissnickelkies fast immer Eisen enthalten und unter „Speiskobalt" Substanzen verstanden werden, welche theils blos Kobalt, theils Kobalt und Nickel, theils Kobalt und Eisen oder alle drei Metalle, mitunter sogar mehr Nickel, als Kobalt enthalten. Die in jedem einzel-

nen Fall eine isomorphe Mischung bildenden Arseniete sind natürlich analog zusammengesetzt.

Bei diesen Arsenmetallen tritt indess noch ein Moment ein, welches bei Schwefelmetallen nicht vorkommen kann. Bei den einzelnen Abänderungen eines und desselben Minerals ist nämlich das Atomverhältniss der elektropositiven Metalle und des Arsens oft ein verschiedenes. So ist z. B. das Arsenikeisen

von Przibram $= Fe^3 As^4$
von Schladming $= Fe As^2$.

Beide haben dieselbe Krystallform.

Noch grösser sind die Verschiedenheiten beim Speiskobalt, denn es ist z. B. ein solcher

von Riechelsdorf $R^2 As^3$
von Schneeberg $R As^2$
von Riechelsdorf $R^2 As^5$
aus Norwegen $Co As^3$.

und alle haben dieselbe Krystallform.

Wenn zwei Körper in wechselnden Atom- oder Molekularverhältnissen sich vereinigen, ohne dass dies einen Einfluss auf die Krystallform des Ganzen hat, so sind beide als isomorph, das Ganze ist als eine isomorphe Mischung, nicht als eine Verbindung im eigentlichen Sinne zu betrachten. Die Arsenmetalle (Antimonmetalle) sind mithin isomorphe Mischungen.

Die Isomorphie der elektropositiven Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen, welche regulär krystallisiren, ist bekannt; ebenso die der elektronegativen rhomboedrischen: des Wismuths, Antimons und Arsens. Allein sie sind offenbar sämmtlich zugleich heteromorph. Krystallisirte Legirungen, d. h. isomorphe Mischungen von zwei Metallen, geben hierüber oft Aufschluss, wo es an direkten Beobachtungen fehlt [1]).

Hinsichtlich der Krystallform stimmen nun die natürlichen Arseniete von Eisen, Nickel und Kobalt mit den Bisulfureten des Eisens und mit den Schwefelarsenverbindungen auffallend überein. Die reguläre Form des Eisenkieses, des Kobalt- und Nickelglanzes kommt auch einem Theil der Substanzen zu, welche man Speiskobalt und Weissnickelkies nennt. Die zweigliedrige Form des Speerkieses und des Arsenikkieses erscheint beim Arsenikeisen sowohl, als auch bei einem anderen Theil der ebengenannten Mineralien. Und noch eine dritte Form gesellt sich hinzu: die sechsgliedrige des Rothnickelkieses Ni As und des Antimonnickels Ni Sb, welche dem Arsen und Antimon selbst isomorph sind.

---

[1]) S. meine Abh. in den Monatsber. d. Akad. d. Wiss. v. J. 1868.

Wenn man an dem Zusammenhang zweifeln könnte, welcher zwischen den Arsenmetallen, den Bisulfureten und den Schwefelarsenmetallen hinsichtlich ihrer Form und Mischung besteht, so ist darauf hinzuweisen, dass die natürlichen Arsen- (und Antimon-) Metalle von Fe, Ni und Co fast immer Schwefel enthalten, dessen Menge höchst schwankend ist, von einem Minimum an fast bis zu derjenigen im Arsenikkies, Kobalt- und Nickelglanz, d. h. bis zu 19 pCt. — Bisher hat man geringe Schwefelgehalte in ihnen unbeachtet gelassen und mittlere nicht zu deuten vermocht. Letzteres ist namentlich der Fall bei gewissen regulär krystallisirten Nickelerzen, welche 9—17 pCt. Schwefel enthalten und bald als Nickelglanz, oder als Geredorfflit, Amoibit etc. bezeichnet werden. Aeltere und eigene Versuche [1]) haben gezeigt, dass diese Substanzen $Ni^3 As^2 S^3$, $Ni^3 As^3 S^2$, $Ni^6 As^6 S^5$ u. s. w., nicht aber Nickelglanz = NiAsS sind.

Wir hatten geschlossen: RS^2 sei isomorph RAs^2, und ferner: R und As seien selbst isomorph, woraus dann folgen würde, dass RS^2 überhaupt mit $R^m As^n$ isomorph sein könne. Hiernach nehmen wir an, dass die natürlichen Arseniete, falls sie Schwefel enthalten, eine gewisse Menge RS^2 einschliessen, welches sich in isomorpher Mischung mit einem Arseniet $R^m As^n$ befindet, und geben ihnen den allgemeinen Ausdruck

$$\left.\begin{matrix} RS^2 \\ x\, R^m As^n \end{matrix}\right\},$$

in welchem x um so grösser ist, je geringer die Menge des Schwefels. Ist $x = 1$ und $m : n = 1 : 2$, so erhalten wir die Formeln für die schwefelreichsten Glieder, den Arsenikkies, Nickel- und Kobaltglanz.

Es giebt also zwei heteromorphe Reihen von Mineralverbindungen, deren Glieder entweder blos aus RS^2, oder aus $R^m As^n$, oder aus einer Mischung beider bestehen. Man könnte sie die Pyrit- und die Markasitreihe nennen nach den beiden ausgezeichneten Gliedern, dem Eisenkies oder Pyrit und dem Speerkies oder Markasit, welche gleichsam an ihrer Spitze stehen. Diejenigen Arsenverbindungen, in welchen R ausschliesslich Eisen, seltener Eisen und Kobalt (Ni) ist, kennt man nur in der zweigliedrigen Form oder in der Markasitreihe; sie umfassen die Körper, welche die Mineralogen Arsenikeisen und Arsenikkies nennen. Die sehr zahlreichen Mischungen aber, in welchen R Kobalt, Nickel, Eisen ist, fallen in beide Reihen, und die Mineralnamen Weissnickelkies und Speiskobalt sind bisher unterschiedlos für beide gebraucht worden, so lange sie keinen oder wenig Schwefel enthalten, während die schwefelreichen Glieder besonders bezeichnet werden, die regulären als Kobaltglanz und Nickelglanz, die zweigliedrigen als Wolfachit.

[1]) S. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 25, 266.

Bei den Nickelverbindungen geht die Heteromorphie noch einen Schritt weiter, denn man kennt schwefelfreie und schwefelarme auch in der sechsgliedrigen Form des Arsens oder Antimons. Es sind Rothnickelkies und Antimonnickel, in welchen m : n = 1 : 1 ist.

---

52. J. Moritz: Zur Gährungsfrage.

(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem kürzlich erschienenen Hefte der landw. Jahrbücher [1]) findet sich eine, mir im Separatabdrucke vorliegende, höchst interessante Arbeit über Alkoholgährung von O. Brefeld. Der Letztere stellt am Schlusse die Resultate seiner Versuche in einigen Sätzen zusammen, von denen ich die folgenden anführen will, weil sie die Veranlassung zu dieser Notiz geworden sind.

Brefeld sagt: 5. „Die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossen lebende Hefezelle erregt in Zuckerlösung alkoholische Gährung.“ 13. „In Nährflüssigkeiten, welche mit ihrer Oberfläche der Luft ausgesetzt sind, erfolgt Wachsthum und Gährung an verschiedenen Stellen zugleich, die Gährung dort, wo der freie Sauerstoff verzehrt ist, das Wachsthum dort, wo er noch vorhanden und von Neuem zutreten kann.“

Auf diese und andere Sätze gestützt, zieht der Verf. mehrere für die Praxis der Gährungsgewerbe wichtige Schlüsse, unter anderen auch den, dass das seit einigen Jahren in der Weinpraxis angewandte Verfahren, den Most vor, sowie während der Gährung mit Luft zu behandeln, absolut zu verwerfen sei.

Dieses Verfahren der Weinbereitung verdankt seine Verbreitung wenigstens in Deutschland vorzüglich den Empfehlungen, welche ihm von Seiten des Dr. Blankenhorn in Karlsruhe auf Grundlage vielfacher Erfahrungen zu Theil wurden. In den letzten Jahren nun sind zur Begründung dieser Methode in den verschiedenen Laboratorien zahlreiche Versuche angestellt worden, welche in Verbindung mit den in der Praxis erzielten Resultaten evident bewiesen, dass der Zutritt von Luft, resp. von Sauerstoff zur gährungsfähigen Lösung von wesentlichem Einflusse sowohl auf die Hefevermehrung, wie auch auf die Intensität der Gährung ist.

Es würde mich hier zu weit führen, wollte ich auf alle diese Versuche näher eingehen, und ich begnüge mich daher, die sich dafür Interessirenden auf die verschiedenen Hefte der Zeitschrift „Annalen der Oenologie“ [2]) zu verweisen.

---

[1]) Jahrgang III, Heft 1.

[2]) Bd. I, S. 16, 20, 21, 40, 209, 215, 409 etc. Bd. II, S. 102, 157, 174 ff., 432, 440 ff., 455, 461, 463, 581. Bd. III, S. 245, 138, 146 Bd. IV, S. 62.

Wie bereits oben angedeutet, würden die aus der Gesammtheit dieser Arbeiten hervorgehenden Resultate an sich schon hinreichen, die citirten Sätze der Brefeld'schen Abhandlung in Frage zu stellen. Bei der fundamentalen wissenschaftlichen, sowie praktischen Bedeutung jener Behauptungen hielt ich es jedoch für erwünscht, eine nochmalige directe experimentelle Prüfung derselben eintreten zu lassen. — Die Resultate dieser Versuche sollen hier in der Kürze besprochen werden; in einem späteren Hefte der Annalen der Oenol werde ich in ausführlicherer Weise auf den Gegenstand zurückkommen. — Ist die Brefeld'sche Ansicht richtig, dass Hefenwachsthum, resp. Vermehrung und Gährung, nicht parallele Vorgänge sind, dass vielmehr die Gährung nur eintrete, wenn die Hefe sich in einer Art Ruhezustand befinde, ist es ferner richtig, dass das Hefenwachsthum von der Anwesenheit freien Sauerstoffes bedingt, der Ruhezustand der Zelle, resp. die Gährung, durch das Fehlen oder wenigstens nicht ausreichende Vorhandensein dieses Gases bewirkt werde, so wird offenbar in irgend einer gährungsfähigen, mit Hefe behandelten Flüssigkeit eine bedeutende Hefevermehrung, dagegen keine, oder nur sehr schwache Gährung eintreten müssen, wenn man dafür sorgt, dass der Hefe immer freier Sauerstoff zu Gebote steht. Andererseits werden in einer gährungsfähigen mit Hefeaussaat versehenen Flüssigkeit, zu welcher man den Zutritt der Luft verhindert, die besten Bedingungen für eine intensive Gährung gegeben sein. Es ist nun Nichts leichter, als zwei Lösungen in die angegebenen Verhältnisse zu bringen.

Um die Versuche vergleichbar zu machen, wurden gleiche Quantitäten conservirten klar filtrirten Traubenmostes, in diesem Falle je 300 Cc., in auf folgende Weise hergerichtete Apparate gebracht: A war ein Kolben mit doppelt durchbohrtem Pfropfen, durch dessen eine Durchbohrung ein am Ende in viele feine Oeffnungen ausgezogenes und bis nahe an den Boden des Gefässes reichendes Glasrohr ging; die andere Durchbohrung trug ein kurzes rechtwinklig gebogenes Rohr, welches mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt werden konnte. Um die Zufuhr störender Pilzsporen aus der Luft zu verhindern, wurde das längere Rohr mit einem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschfläschchen verbunden. Nachdem der Apparat so hergerichtet, wurde er mit dem zuvor bis zur Tödtung aller etwa vorhandenen organischen Keime erhitzten und eben wieder unter Baumwollenverschluss erkalteten Moste beschickt, gewogen und darauf frische Bierhefe in unwägbarer Menge zugesetzt. Nachdem dies geschehen, verband man den Apparat mit dem Aspirator und setzte Letzteren in ununterbrochene Thätigkeit. Es wurde hierdurch also beständig Luft in feiner Vertheilung durch die Flüssigkeit gesaugt, sodass der Hefe immer freier Sauerstoff zur Verfügung stand.

Nach 24 Stunden etwa trat bereits merkliche Gährung ein, die

die sich schnell steigerte; am 5ten Tage wurde der Apparat auseinandergenommen, gewogen und darauf in der Flüssigkeit Alkohol und Hefe bestimmt. Letztere wurde ausserdem mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüft und erwies sich als vollkommen frei von jeder Beimengung. Die Alkohol- und Hefebestimmungen ergaben die folgenden Zahlen: Alkohol 3.3 Vol. pCt., Hefe 0.759 gr. Die Flüssigkeit hatte während dieser Zeit um mehr als 30 gr. abgenommen, worin freilich auch der Gewichtsverlust durch Verdunstung mit enthalten ist.

Apparat B bestand aus einem Kolben, der mit einem einfach durchbohrten Pfropfen versehen war; dieser trug ein am Ende dünn ausgezogenes Rohr, welches unter Quecksilber mündete. Die Höhe der Quecksilberhaube über der Mündung des Rohres betrug höchstens 2—3 Millimeter, konnte also keinen nennenswerthen Druck im Innern des Apparates erzeugen. Dieser Kolben wurde nun zu derselben Zeit, wie A genau mit derselben Menge Most beschickt, gewogen, dann eine minimale Hefeaussaat vorgenommen, der Apparat zusammengestellt und unter demselben Temperaturverhältniss, wie A sich selbst überlassen. Auch hier trat die Gährung bereits am anderen Tage merkbar auf; allein sie schritt, wie schon ein flüchtiger Blick lehrte, nur langsam vorwärts. An dem gleichen Tage, unmittelbar nachdem A gewogen, wurde auch das Gewicht von B bestimmt, und es ergab sich ein Gewichtsverlust von nur 3.5 Gr. Alkohol hatte sich nur 1.8 Vol. pCt. gebildet, obgleich hier kein bedeutender Verlust durch Verdunstung stattfinden konnte. Die Hefe wog 0.696 Gr., also um 0,063 Gr. weniger, als bei A. — Auch hier ergab die mikroskopische Untersuchung vollkommen reine Hefe.

Diese Versuche, in Verbindung mit der grossen Anzahl der in den Annalen der Oenol. veröffentlichten, scheinen ganz bestimmt zu beweisen:

1) dass die oben citirten Sätze von Brefeld auf einem Irrthum beruhen;

2) dass Hefenwachsthum und Gährung in einer gewissen directen Proportionalität zu einander stehen, wie dieses auch schon von Ad. Mayer a. a. O. ausgesprochen worden ist.

---

53. M. Nencki: Ueber einige Verbindungen des Aldehyds.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung der Aldehyde auf den Harnstoff gelangte H. Schiff[1]) zur Darstellung einer Reihe von Verbindungen, deren Entstehung darauf beruht, dass der Sauer-

[1]) H. Schiff. Annal. Chem. Pharm. Bd. 151, S. 186.

stoff der CHO-Gruppe der Aldehyde mit den Wasserstoffen des Harnstoffs zu Wasser sich vereinigt und an die Stelle der ausgetretenen Wasserstoffe der zweiwerthige Aldehydrest eintritt. Kurz darauf machte Strecker[1]) die Beobachtung, dass auch andere Säureamide mit den Aldehyden Verbindungen, unter Austritt von Wasser, eingehen, und es wurden hierauf in seinem Laboratorium von den HH. Roth[2]), Schuster[3]) und Medicus[4]) die Verbindungen mehrerer aromatischer Aldehyde und des Oenanthols mit dem Benzamid, Acetamid und Oxamid dargestellt und näher untersucht. In den meisten hierher gehörigen Substanzen werden unter Austritt von einem Molekül Wasser zwei Moleküle Amid durch den Aldehydrest zusammengekettet. Es lassen sich jedoch, nach den Untersuchungen H. Schiff's, die Aldehyde unter Austritt von zwei oder mehr Molekülen Wasser wenigstens mit dem Harnstoff auch zu complicirteren Verbindungen vereinigen.

Ein verschiedenes Verhalten gegenüber dem der anderen Aldehyde zeigte der Acetaldehyd zu Harnstoff. Bringt man nach den übereinstimmenden Angaben von Schiff und Reynolds[5]) Harnstoff oder Sulfoharnstoff mit Aldehyd zusammen, so entsteht kein aldehydisches Diureid, sondern ein Substitutionsprodukt: der Aethylidenharnstoff.

$$CH_3 \cdots CHO + \left.\begin{matrix} CO \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} N_2H_2 + H_2O.$$

Ausser dem Aethylidenharnstoff ist von den Amidverbindungen des Acetaldehyds nur noch das von Berthelot und Péan de St. Gilles[6]) durch die Einwirkung des Cyans auf wässerigen Aldehyd erhaltene Aethylidendioxamid genauer bekannt. Ich will in Folgendem einige Verbindungen beschreiben, die sich an die bekannten Amidoverbindungen des Aldehyds anschliessen, und die namentlich in Bezug auf ihre Bildung bemerkenswerth sind.

Aethylidenbenzamid. Benzamid wird von reinem Aldehyd nur wenig gelöst; setzt man jedoch nur wenige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, so löst es sich in dem Letzteren unter Temperaturerhöhung leicht und vollständig auf. Beim Erkalten erstarrt dann die Flüssigkeit zu einer weissen krystallinischen Masse, dem Aethylidenbenzamid:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdots CO \cdots NH \\ C_6H_5 \cdots CO \cdots NH \end{matrix}\right\rangle CH \cdots CH_3.$$

---

[1]) Strecker. Zeitschr. f. Chemie 1868, S. 650.
[2]) Roth. Annal. Chem. Pharm. Bd. 154, S. 72.
[3]) Schuster. Daselbst Bd. 154, S. 80.
[4]) Medicus. Daselbst Bd. 157, S. 44.
[5]) Reynolds. Diese Berichte IV, S. 800.
[6]) Annal. Chem. Pharm. Bd. 136, S. 358.

Die so erhaltene Substanz wurde auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und nach zweimaliger Krystallisation aus heissem 90 pCt. Alkohol im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Es wurde gefunden.		Die Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ verlangt:	
C	71.63 pCt.	C	71.64 pCt.
H	6.38 -	H	5.97 -
N	10.30 -	N	10.44 -
		O	11.95 -

Das Aethylidenbenzamid ist in heissem Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in weissen rhombischen Nadeln. Mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gekocht, geht es leicht unter Aufnahme von Wasser in Aldehyd und Benzamid über. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit und verbrennt leicht mit russender Flamme. Im capillaren Röhrchen schmilzt es bei 188° C. (uncorrigirt).

Aethylidenurethan. Aehnlich wie mit den Amiden, verbindet sich Aldehyd auch mit dem Carbaminsäureäther. Es tritt auch hier der Sauerstoff des Aldehyds mit zwei Wasserstoffatomen zweier Urethanmoleküle in Form von Wasser aus, und es werden die zwei Moleküle Urethan durch die zweiwerthige Aethylidengruppe zusammengebunden:

$$CH_3 \cdots CHO + 2(NH_2 \cdots CO \cdots O \cdots C_2H_5)$$
$$= CH_3 \cdots CH \begin{matrix} \cdots NH \cdots COOC_2H_5 \\ \cdots NH \cdots COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Aethylidenurethan.

Zur Darstellung von Urethan benutzte ich mit Vortheil die Beobachtung von Bunte [1]), wonach salpetersaurer Harnstoff, mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenem Rohre einige Stunden auf 120—130° C. erhitzt, sich zu salpetersaurem Ammonium und Urethan umsetzt. Das Reactionsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle durch Destillation gereinigt.

Urethan löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit im Aldehyd auf. In verschlossenen Gefässen beobachtet man dann öfters erst nach mehreren Tagen an den Gefässwänden die Krystallisation des Aethylidenurethans. Rascher erfolgt die Bildung der Krystalle, wenn man eine Lösung von Urethan in Aldehyd mit wenig Wasser versetzt und offen an der Luft stehen lässt. Setzt man

[1]) Bunte. Annal. Chem. Pharm. Bd. 151, S. 181.

aber zu der Lösung einige Tropfen verdünnter Salzsäure, so erfolgt ebenfalls, wie beim Benzamid, unter starker Erwärmung die sofortige Bildung der neuen Substanz, welche nach dem Erkalten durch Wasserzusatz in schönen, atlasglänzenden, weissen Nadeln gefällt werden kann.

Das Aethylidenurethan ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem, und lässt sich gut aus heissen wässerigen Lösungen umkrystallisiren. In trockenem Zustande sind die Krystalle geschmack- und geruchlos. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 126° C.; sie lassen sich aber nicht ohne Zersetzung überdestilliren. Als in einem Versuche 12 Grm. des Aethylidenurethans in einer kleinen Retorte im Oelbade erhitzt wurden, begann die Substanz bei 182° C. zu sieden, und es ging, indem das Thermometer fortwährend bis auf 250° C. stieg, neben der unveränderten Substanz auch ein schweres, im Wasser untersinkendes Oel von stechendem Geruch über, welches aber nicht weiter untersucht wurde. Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Aethylidenurethans erhielt ich folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	47.06 pCt.	C_8	47.05 pCt.
H	8.30 -	H_{16}	7.84 -
N	14.08 -	N_2	13.72 -
		O_4	31.39 -

Auch diese Substanz mit verdünnten Säuren erwärmt, nimmt ein Molekül Wasser auf und zerfällt rasch in Urethan und Aldehyd.

Eine interessante Erscheinung bei der Bildung der beiden beschriebenen Körper ist die fermentartige Wirksamkeit der verdünnten Salzsäure. Eine kleine Spur der Letzteren ist im Stande, grosse Quantitäten Aldehyd in Aethyliden zu verwandeln. In einem Versuche wurden 10 Grm. Benzamid durch einen einzigen Tropfen Salzsäure mit Aldehyd zu Aethylidenbenzamid umgesetzt. Man kann nicht annehmen, dass die Salzsäure selbst hier in die Verbindung eintritt und die Bildung des Aethylidenurethans z. B. etwa nach folgender Gleichung erfolgt:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{CH_3 \cdots CHO} + 2HCl = \underset{\text{Aethylidenchlorid.}}{CH_3 \cdots CHCl_2} + H_2O$$

und in der zweiten Phase:

$$\underset{\text{Aethylidenchlorid.}}{CH_3 \cdots CHCl_2} + 2\,(\underset{\text{Urethan.}}{NH_2 \cdots CO \cdots O \cdots C_2H_5})$$

$$= \underset{\text{Aethylidenurethan.}}{CH_3\,CH\left\langle\begin{matrix} NH \cdots CO \cdots O \cdots C_2H_5 \\ NH \cdots CO \cdots O \cdots C_2H_5 \end{matrix}\right.} + 2HCl$$

und die so gebildete Salzsäure wieder auf ein zweites, drittes u. s. w. Aldehydmolekül nach dem obigen Schema einwirkt, da, wie ich mich durch einen besonders angestellten Versuch überzeugte, Aethylidenchlorid mit Urethan im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden bis auf 120° C. ohne die mindeste Veränderung erhitzt werden kann. Die Bildung des Aethylidenurethans erfolgt ausserdem auch ohne Salzsäurezusatz, indem schon durch blosses Stehen an der Luft die Vereinigung der beiden Substanzen erfolgt. Für jetzt kann nur constatirt werden, dass Säurezusatz den Verlauf der Reaction ausserordentlich beschleunigt, und die richtige Einsicht in diesen Process muss der späteren Forschung vorbehalten bleiben. Aehnlich wie die Salzsäure, wirken auch Spuren von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure; Alkalien und verdünnte Essigsäure sind dagegen unwirksam.

Diäthylidensulfoharnstoff. Während die beiden obigen Verbindungen die Eigenthümlichkeit der Aldehyde, zwei Amidmoleküle mit einander zu verketten, bestätigen, zeigt die folgende Substanz, dass dem Acetaldehyd die besondere Eigenschaft zukommt, die Wasserstoffe des Harnstoffs durch das Aethyliden zu substituiren, ohne dass dadurch zwei oder mehrere Harnstoffmoleküle condensirt werden.

Durch Erwärmen von Schwefelharnstoff mit Aldehyd in verschlossenen Gefässen hat Reynolds den Aethylidensulfoharnstoff: $\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ dargestellt. Erwärmt man aber in einer Schale ziemlich concentrirte wässerige Lösungen von Sulfoharnstoff und Aldehydammoniak, so erstarrt die Flüssigkeit, sobald sie zu kochen beginnt, zu einem Krystallbrei von schwer löslichen kleinen Nadeln. Die von der Lauge abfiltrirten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden aus viel 90 pCt. Weingeist umkrystallisirt und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse der Substanz zeigte, dass sie nach der Formel $C_5H_{11}N_3S$ zusammengesetzt ist:

	Es wurde gefunden:			Die Formel $C_5H_{11}N_3S$ verlangt:	
C	41.13	und 41.66	pCt.	C	41.37 pCt.
H	7.84	7.98	-	H	7.51 -
N	28.77	28.69	-	N	28.9 -
S	22.02	21.82	-	S	22.06 -

Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$2(CH_3 \cdots CHONH_3) + CSN_2H_4 = C_5H_{11}N_3S + 2H_2O + NH_3,$$

und man kann sie als eine Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs auffassen: $\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\}N_2NH_3$.

Diese Substanz ist nur wenig löslich in siedendem Wasser, noch weniger in heissem 90 pCt. Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Ihre Lösungen haben einen intensiv bitteren Geschmack. Sie schmilzt bei 180° C. Beim fortgesetzten Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie allmählich in Aldehyd, Sulfoharnstoff und Ammoniak. Viel rascher wird die Spaltung im obigen Sinne durch verdünnte Säuren bewirkt. Als in einem Versuche 20 Grm. der Substanz in Wasser suspendirt und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurden, begann bei ungefähr 50° C. die Flüssigkeit sich zu lösen; es destillirte reiner Aldehyd über, und der auf dem Wasserbade verdunstete Rückstand bestand nur aus Salmiak und Sulfoharnstoff. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Alkohol wurde der Letztere von dem Salmiak getrennt und in das Platindoppelsalz übergeführt. Die Platinbestimmung ergab 42.92 pCt. Platin, während nach Reynolds [1]) die Platinverbindung des Sulfoharnstoffs 43.15 pCt. Pt verlangt.

Bern, im Februar 1874.

---

54. Jul. Post und Fr. Brackebusch: Ueber substituirte Phenolsulfosäuren.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor fast einem Jahre hat der eine von uns [2]) vorläufige Mittheilungen über eine Reihe von Untersuchungen gemacht, über welche seitdem kein Bericht erstattet worden ist, weil noch keine derselben zum Abschluss gekommen war.

Bei der Nitrirung von Phenol schien ein drittes bislang unbekanntes Nitrophenol von sehr niedrigem Schmelzpunkt entstanden zu sein. Die geringe Menge, welche damals zu Gebote stand, erlaubte keinen sicheren Schluss auf die Existenz dieser neuen Verbindung. Wir haben, in der Hoffnung, grössere Mengen zu erhalten, Phenol in Eisessiglösung nitrirt und dabei durch Anwendung des früher erwähnten Verfahrens (Befreiung des entstandenen flüssigen Nitrophenols von dem festen durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser) eine zur Untersuchung hinreichende Quantität eines sehr niedrig schmelzenden Nitrophenols erhalten. Bei der Analyse zeigte sich aber, dass dasselbe so sehr von höheren Homologen des Nitrophenols, welche von dem angewandten Phenol herrührten, wahrscheinlich Nitrokresol, verunreinigt war, dass eine Trennung fast unmöglich wurde. Man muss sich daher

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 150, S. 234.
[2]) Diese Berichte VI, S. 895.

zu einer exacten Untersuchung über diesen Gegenstand zunächst ganz reines Phenol, wohl am zweckmässigsten aus reinem Diazobenzol, darstellen und dieses dann vorsichtig nitriren.

Auch die Untersuchung, ob durch Nitrirung des sogenannten Metasulfophenols dieselbe Säure entstehe, welche man durch Sulfurirung des bei 110° schmelzenden Nitrophenols erhält, ist noch nicht beendigt. Die Nitrirung der Metaverbindung ist weit schwieriger in den gewünschten Schranken zu halten, als die des Parasulfophenols.

Zur Entscheidung der interessanten Frage, ob die Amidosulfophenole, welche einerseits durch Amidirung von Nitrophenol und Sulfurirung des Amidophenols, andererseits durch Amidirung der aus demselben Nitrophenol gebildeten Nitrophenolsulfosäuren erhalten werden, identisch oder nur sehr ähnlich seien, wurden, da Wassergehaltsbestimmungen, der leichten Zersetzbarkeit dieser Körper wegen, unmöglich waren, Löslichkeitsbestimmungen versucht. Da die Löslichkeit eine so sehr geringe (Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 0.010 pCt. der aus dem bei 45° schmelzenden, nur 0.0067 pCt. der aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol derivirenden Sulfoverbindung), so wurden die Bestimmungen mit grossen Mengen von Lösung (3 bis 400 Grm. jedes Mal) vorgenommen. Aber auch dabei verwehrte die während des langsamen Verdunstens über Schwefelsäure sich vollziehende Zersetzung eine genaue Bestimmung. 366.556 Grm. einer bei 14° gesättigten Lösung des durch Sulfurirung von Orthoamidophenol erhaltenen Orthoamidosulfophenols hinterliessen beim Verdunsten 0.208 Gramm des Orthoamidosulfophenols, entsprechend 0.00567 pCt. 338.126 Gr. einer in gleicher Weise gesättigten Lösung des auf umgekehrtem Wege erhaltenen Orthoamidosulfophenols lieferten nach dem Verdunsten 0.267 Grm. Orthoamidosulfophenol = 0.00789 pCt. 234.637 Gr. einer bei 14° gesättigten Lösung des durch Amidirung von Nitrosulfophenol aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol erhaltenen Amidosulfophenols hinterliessen beim Verdunsten 2.289 Grm. oder 0.0096 pCt. Amidosulfophenol. 92.429 Gr. einer bei 14° gesättigten Lösung des auf umgekehrtem Wege dargestellten Amidosulfophenols lieferten nach dem Verdunsten 0.941 Amidosulfophenol, entsprechend 0.010187 pCt.

Wir suchten in Folge dessen Brom oder Jod in die Amidosulfophenole einzuführen, um aus der Gleichartigkeit oder Verschiedenheit der Produkte event. einen Schluss auf die der Ausgangspunkte zu ziehen. Diese Experimente, in Eisessig ausgeführt, scheinen in der That geglückt; jedoch ist die Menge der nebenbei entstehenden anderartigen Produkte so gross, dass die Isolirung der neuen Verbindungen grosse Schwierigkeiten macht. Die Nebenprodukte liessen sich auf keine Weise ausschliessen. Bei der Bromirung des aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol derivirenden Amidosulfophenols entstand

stets — man mochte mit viel oder wenig Eisessig verdünnen — eine beträchtliche Menge von Bromanil. Bei der Bromirung der isomeren aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol gebildeten Amidosäure schied sich gleichfalls ein in Eisessig löslicher brauner Körper ab, aus dem bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein in Alkali löslicher und durch Säuren daraus wieder abscheidbarer, mithin wahrscheinlich phenolartiger Körper neben einem sehr niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoff überging. Dass zugleich eine Bromirung der Amidosulfophenole stattfand, schliessen wir daraus, dass die krystallinische Substanz, welche vollständig das Aussehen der ursprünglichen hatte, und welche wir daher für unangegriffen hielten, beim Zersetzen mit Natrium nicht unerhebliche Mengen von Bromnatrium gab. — Um diese Bromsubstitutionsprodukte zunächst bequemer kennen zu lernen, haben wir vorgezogen, erst die Nitrophenolsulfosäure zu bromiren und dann durch Amidirung die Produkte darzustellen (s. folg. Abhandlung), welche der Analogie nach mit jenen, auf umgekehrtem Wege erhaltenen, identisch sein müssen. Für die Darstellung der Amidosulfophenole sei noch bemerkt, dass man nicht nöthig hat, erst die mit weitläufigen Operationen verknüpfte Bereitung der Amidophenole vorzunehmen. Nachdem man das betreffende Nitrophenol durch Zinn und Salzsäure in gewohnter Weise amidirt, concentrirt man die Flüssigkeit stark auf dem Wasserbade und fügt dann zu der noch heissen Lösung ein vielfaches Volumen roher Salzsäure. Schon beim Erkalten, fast vollständig nach 24 Stunden, scheidet sich das Zinkdoppelsalz des Amidophenols in schönen Krystallen ab. Man kann diese nun sofort durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, gerade so, wie es der eine von uns für die freie oder salzsaure Amidoverbindung beschrieben, in das entsprechende Sulfoamidophenol überführen. Dabei ist nur zu beachten, dass man zur Erzielung einer erheblichen Ausbeute nur kleine Mengen, etwa 10 Grm. des Doppelsalzes, auf einmal sulfuriren darf. — Auch für die Amidirung sei erwähnt, dass man durch Manipulation mit kleinen Mengen und Anwendung von viel Salzsäure heftige Explosionen vermeidet. Sehr leicht berühren nämlich im anderen Falle Tröpfchen von geschmolzenem Nitrophenol die heissen Wandungen des Kolbens, werden überhitzt und bringen die ganze Menge des vorhandenen Nitrophenols zu gefährlichen Detonationen.[1]) — In der am Eingange erwähn-

[1]) Ich war gerade damit beschäftigt, die Amidophenolsulfosäuren zu diazoiren, namentlich um dadurch Entscheidung über Identität oder Nichtidentität der von demselben Nitrophenol derivirenden Amidosulfophenole zu erhalten, als Bennewitz (Journ. f. pract. Chem. VIII, 1, 2 u. 3, S. 50ff.) die Darstellung derselben bereits beschrieb. Derselbe hatte, bis dahin unbekannt mit meinen Versuchen über Amidosulfophenole, diese Verbindungen durch Reaction zwischen schwefligsaurem Kali u. Dichloramidophenol erhalten und weiter charakterisirt. Seine Beobachtungen und Angaben stimmen genau mit den früheren von mir gemachten überein. Auch ich habe ein sehr zersetzliches Barytsalz erhalten und ebenfalls in der vorläufigen Mit-

ten ersten Mittheilung über diesen Gegenstand war gesagt, dass man bei der Darstellung der Nitrophenolsulfosäure aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol Zersetzungsprodukte, über die Körner bei der Darstellung geklagt, fast ganz vermeiden könne, wenn man von der Erwärmung des Gemisches von Nitrophenol und Schwefelsäure absähe. Dabei blieben dann nicht unbeträchtliche Mengen von Nitrophenol unangegriffen, welche aber durch Darstellung der Barytsalze bequem beseitigt werden konnten. Wir haben jetzt gefunden, dass man auch diesen letzten Uebelstand leicht umgehen, das Gemisch von Schwefelsäure und Nitrophenol ohne Nachtheil einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erhitzen und so die Umwandlung in Nitrophenolsulfosäure zu einer vollständigen machen kann, wenn man das Nitrophenol in ganz trockenem Zustande anwendet. Dann steigert sich auch die Temperatur wenig bei der Vermischung. — In jener Abhandlung ist auch gesagt worden, dass die Nitrophenolsulfosäure gleich nach ihrer Freimachung aus dem Barytsalze krystallisire. Das, was damals für die freie Säure gehalten wurde, war das sogenannte saure Barytsalz derselben. Da die Säure selbst von Körner beschrieben war, so wurde sie nicht weiter berücksichtigt, sondern gleich amidirt. Dabei war es ja gleichgültig, ob die freie Säure oder ein Salz angewendet wurde. Wir müssen jetzt constatiren, dass die Säure sehr leicht löslich ist und erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in schönen, wohlausgebildeten, farblosen Säulen erscheint.

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure, sowie auch von Chlor, wahrscheinlich auch von Brom und Jod, auf das bei 45° schmelzende Nitrophenol stets zwei isomere Produkte nebeneinander. Der Analogie nach wäre das Gleiche bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf den genannten Körper zu erwarten. Wir haben uns daher bemüht, neben der bekannten von Kekulé dargestellten Nitrophenolsulfosäure eine zweite zu entdecken. Eine Zeit lang schien es auch, als sei eine solche vorhanden. Indessen war es nur eine Verschiedenheit in der Gestalt der Krystalle, wie man sie so oft bei den Phenolderivaten findet, welche uns über das Vorhandensein einer isomeren getäuscht hatte.

---

theilung bemerkt, dass man der Zersetzung der Amidosulfophenole beim Eindampfen dadurch begegnen kann, dass man diese Operation im Wasserstoffstrome (Einlegen eines Stückchens Zink) vornehme. Da Bennewitz seine Arbeit nicht weiter zu verfolgen gedenkt, so habe ich bereits Versuche begonnen, die genannten Diazoverbindungen nach bekannter Vorschrift in die noch schlecht untersuchten Monochlor-, Monobrom-, Monojodsulfosäuren überzuführen. — Die Darstellung der Diazoverbindungen aus den Amidosulfophenolen ist ausserordentlich leicht und bequem. Ueber die neue, von Bennewitz gewählte Formel: $C_6H_3\begin{cases}N{=}{:}{:}N{\cdots}OH\\OH\\SO_2.OH\end{cases}$ der erstgenannten Verbindungen werde ich mir später eine Bemerkung erlauben. Post.

55. Jul. Post und Fr. Brackebusch: Ueber Brom- und Jodnitrosulfophenol[1]) aus sog. Orthonitrophenol.

(Eingegangen am 7. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine ganze Reihe von Umständen, welche in einer ausführlicheren Abhandlung später dargelegt werden sollen, machten es sehr wünschenswerth, die von Armstrong gemachten Versuche, Nitrosulfophenol aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol zu chloriren, zu bromiren und zu jodiren, auf die aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol erhaltene Säure auszudehnen. Die ersten Ergebnisse dieser Experimente sollen im Folgenden mitgetheilt werden.

I. Jodnitrosulfophenol.

Wird Nitrosulfophenol in alkoholischer Lösung nach und nach mit einer ebensolchen von Jod versetzt und zwar so, dass auf ein Molekül Säure ein Molekül Jod kommt, und wird dann nach jedesmaliger Zugabe der Jodlösung eine kleine Menge Quecksilberoxyd nachgegeben, um die entstehende Jodwasserstoffsäure zu binden, so verschwindet sogleich die durch das Jod bewirkte rothe Färbung, es ist Jodnitrosulfophenol, ausserdem Nitrodijodphenol und in grosser Menge Jodquecksilber entstanden. Die vollständige Beseitigung dieses Letzteren macht bei dem Versuch die grössten Schwierigkeiten. Es verbindet sich, wie es scheint, mit dem Nitrodijodphenol, sodass letzteres durch wiederholte Behandlung mit Alkalilauge von ihm getrennt werden muss. — Bei der Darstellung wurde, nachdem die Mischung von Jod und Nitrosulfophenol einige Zeit gestanden hatte, das überschüssige Quecksilberoxyd nebst ausgeschiedenem Jodquecksilber abfiltrirt, darauf jenes Gemenge oder die Verbindung von Jodquecksilber und Nitrodijodphenol durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und nun der Alkohol abdestillirt. Bei den ersten Versuchen trennten wir die neu entstandene jodirte Sulfosäure von der unangegriffenen dadurch, dass wir durch Zusatz von Ammoniak und Chlorbarium das in Wasser beinahe unlösliche Barytsalz bildeten und dann das Barytsalz der neuen Säure aus dem Filtrat davon zu krystallisiren suchten. Es zeigte sich aber, dass die beiden Salze ein solches Lösungsvermögen für einander besassen, dass ihre Trennung nur un-

---

[1]) Ueber die Constitution dieser Verbindungen, sowie über die der Phenolabkömmlinge überhaupt, werde ich in Kurzem eine bereits fertig vorliegende Abhandlung einsenden, welche dadurch von anderen unterschieden ist, dass sie sich lediglich auf das Experiment stützt und ohne jedwede Annahme zu dem Schlusse gelangt, dass das bei 45° schmelzende Nitrophenol und alle ihm entsprechenden Verbindungen nur der Ortho- oder Meta-, keinenfalls der Parareihe angehören können. Dadurch wird gleichzeitig die grosse Anzahl von Constitutionsmöglichkeiten der verschiedenen Phenolderivate auf eine weit geringere beschränkt.

Post.

bequem zu bewerkstelligen war. Weit leichter gelang die Isolirung der neuen Säure dadurch, dass ihr Ammoniumsalz gebildet wurde. Dasselbe ist weit schwerlöslicher, als das der unangegriffenen Säure und wird so wenig von letzterem in Lösung gehalten, dass sich ein grosser Theil desselben gleich nach dem Zusatz von Ammoniak in schönen gelben Nadeln ausscheidet. Durch fortgesetztes Eindampfen werden weitere Mengen gewonnen, das Ammoniumsalz der unangegriffenen Säure bleibt in der letzten Mutterlauge. Die Analyse des Ammoniumsalzes war bei Abfassung dieser Mittheilung noch nicht beendigt, wohl aber die des Calcium- und Bariumsalzes. Dargestellt war ferner noch das Bleisalz. — Sowohl das Calcium-, wie das Bariumsalz waren aus dem Ammoniumsalz durch Kochen mit den Carbonaten von Calcium und Barium erhalten worden.

Das Calciumsalz stellt derbe, gelbe Nadeln dar, besitzt mittlere Löslichkeit in Wasser und enthält drei Moleküle Wasser. Denselben entsprechen 12.35 pCt., gefunden wurden 12.6 pCt Die Formel: $C_6 H_2 \left\{\begin{matrix} J \\ NO_2 \\ O \\ SO_2 . O \end{matrix}\right\} Ca$ erfordert 10.4 pCt Ca, gefunden wurden 10.5 pCt. Ca.

Das Barytsalz krystallisirt in langen, gelben Nadeln, ist in Wasser mittelmässig löslich. Die Wasserbestimmung stimmte noch nicht genau, wird daher wiederholt werden. Die Bariumbestimmungen ergaben: I. 28.79 pCt. Ba, II. 28.6 pCt. Ba. Die Formel des neutralen Salzes: $C_6 H_2 \left\{\begin{matrix} J \\ NO_2 \\ O \\ SO_2 . O \end{matrix}\right\} Ba$ erfordert 28.54 pCt. Ba.

Das Bleisalz wurde aus dem Calciumsalz durch Fällung erhalten. Es fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag.

Das gleichzeitig entstandene und im Anfange beschriebene Nitrodijodphenol schmolz bei 157—158° und zersetzte sich bei 175°. Das Natriumsalz krystallisirte in weichen, schönglänzenden, gelbrothen Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung sehr gross wurden. Es ist sehr löslich in Wasser, löslicher in heissem, als in kaltem. Die Natriumbestimmung ergab: 5.61 pCt. Na; die Formel: $C_6 H_2 \left\{\begin{matrix} J_2 \\ NO_2 \\ ONa \end{matrix}\right.$ erfordert: 5.56 pCt. Na. Wassergehalt: 7.82 pCt., entsprechend 2 Molekülen (= 8.01 pCt.)

Somit ist dies Dijodnitrophenol dasselbe, welches W. Körner[1]) durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf bei 45° schmelzendes

[1]) Jahresbericht 1867, S. 616 ff.

Nitrophenol in alkalischer Lösung erhielt. Körner's Dijodorthonitrophenol schmolz bei 156.5° und zersetzte sich bei stärkerem Erhitzen.

II. Bromnitrosulfophenol.

Dem oben beschriebenen Jodnitrosulfophenol in allen Stücken sehr ähnlich ist das Bromnitrosulfophenol, welches ganz analog jenem bereitet wurde. Nur war hier die Anwendung von Quecksilberoxyd nicht erforderlich; in Folge dessen blieb aber auch das wie beim Jodnitrophenol gleichzeitig entstandene Dibromnitrophenol in der Lösung und liess sich nicht gleich durch Wasser abscheiden. Auch hier gab die Darstellung des Ammoniaksalzes, welches noch schwerer löslich ist, als das der entsprechenden Jodverbindung, bessere Resultate, als die der Barytsalze. Wie dort wurde das Calcium-, Barium- und Bleisalz dargestellt. Auch dem Bromnitrosulfophenolcalcium entsprechen drei Moleküle Wasser (die Formel verlangt: 13.88 pCt., gefunden wurden 13.9 pCt.) Es krystallisirt in derben, prismenartigen, citronengelben Nadeln und besitzt mittlere Löslichkeit in Wasser.

Die Formel: $C_6 H_2 \left\{\begin{matrix} Br \\ NO_2 \\ O \\ SO_2 . O \end{matrix}\right\} Ca$ erfordert 11.9 pCt. Ca, gefunden wurden 11.6 pCt. Ca.

Aus dem Bibromnitrophenol, dessen leicht lösliches Ammoniumsalz aus der letzten Mutterlauge krystallisirte, wurde das Barium- und Kaliumsalz dargestellt. Das Bariumsalz bildet weiche, gelbe Nadeln, welche sich über Schwefelsäure in Folge von Wasserverlust roth färbten. Nach dem Stehen über Schwefelsäure verlor dasselbe noch $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser. (Die Formel fordert 7.9 pCt., gefunden wurden 8.28 pCt.) Die Bariumbestimmung ergab 18.7 pCt. (die Theorie verlangt 18.79 pCt. Ba). Das Kaliumsalz krystallisirt in gelben Nadeln, ist löslicher in heissem, als in kaltem Wasser, schwerer löslich, als das Ammonium- und Natriumsalz und enthält kein Krystallwasser. Die Kaliumbestimmung ergab 11.66 pCt., die Formel: $C_6 H_2 \left\{\begin{matrix} Br_2 \\ NO_2 \\ OK \end{matrix}\right.$ erfordert 11.66 pCt. K. — Die in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung schmolz bei 144°; bald nachher trat Zersetzung ein; sie entspricht daher dem von H. Brunck [1]) aus Orthonitrophenol und 2 Molekülen Brom dargestellten bei 141° schmelzenden und sich wenige Grade darüber zersetzenden Dibromorthonitrophenol.

Ueber die entsprechenden Chlorverbindungen, sowie über das Verhalten der 3 Halogene gegenüber dem Nitrosulfophenol (aus bei 110° schmelzendem Nitrophenol) in wässeriger Lösung wird demnächst berichtet werden.

---

[1]) Jahresbericht 1867, S. 619.

56. Hermann Kaemmerer: Ein Vorlesungsversuch mit Kalium.

(Aus dem Laboratorium der Kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 8. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die grüne Farbe des Kaliumdampfes wird, soviel mir bekannt, in Vorlesungen nur durch Erhitzen von kleinen Kaliumstücken in einem Reagenzrohre gezeigt. Bei dieser Art des Versuches ist die Farbe des Dampfes nur wenige Secunden und nicht massig sichtbar, weil die Oxydation desselben fast momentan nach seiner Bildung erfolgt.

Weit schöner und grösser gestaltet sich der Versuch, wenn das Kalium in einem weiten, horizontal gehaltenen, etwa 0.3 Meter langen Rohre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrome verdampft, welchen man zweckmässig mittelst eines Debray'schen Entwicklungsapparates herstellt. Das weite Rohr erfüllt sich rasch mit den prachtvoll grünen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen als glänzender Metallspiegel verdichten, während der durch eine enge Oeffnung austretende selbstentzündliche Wasserstoff mit prächtig violettem Lichte und Erzeugung dichter Kalinebel verbrennt.

Nach Beendigung des Versuches wird der Wasserstoff in dem Rohre allmählig durch einströmende Luft verdrängt und dadurch der die Rohrwandungen dicht bekleidende Kaliumspiegel in das intensiv blau gefärbte Quadrantoxyd verwandelt, das man auf diese Art in für Vorlesungszwecke sehr passender Form und reichlicher Menge erhält. Die der Einströmungsstelle der Luft zunächst gelegenen Partieen entfärben sich zuerst wieder durch Bildung von Kaliumoxyd; doch bedarf es bei Anwendung nur erbsengrosser Kaliumstücke vieler Stunden bis zur völligen Entfärbung der Masse.

Das letzte Stadium des Versuches beweist sehr prägnant die vorgängige Bildung der niederen Sauerstoffstufe vor der Bildung des Oxydes, wenn die Oxydation des Kaliums bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

---

57. A. Osten: Ueber Abkömmlinge des Diphenyls.

(Eingegangen am 9. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer von Hrn. Prof. Hübner veranlassten Untersuchung über Diphenyl wurden folgende Beobachtungen gewonnen, welche die Untersuchung des Hrn. G. Schultz (diese Berichte VII, S. 52) vollständig bestätigen, an einigen Punkten erweitern und den genauen Nachweis liefern, dass das Xenylanim von Hofmann der Auffassung von Kekulé entspricht und ein Monamidodiphenyl ist, wie sich aus

der nachfolgenden Vergleichung der von Hofmann und der von mir untersuchten Verbindungen ergiebt.

Mononitrodiphenyl

$$\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NO_2. \end{matrix}$$

Behandelt man 5 Theile in 40 Theilen Eisessig feinvertheilten Diphenyle mit 4 Theile rauchender Salpetersäure (auch mit 44 Theile Eisessig verdünnt) unter Abkühlung vermittelst kalten Wassers, so tritt Lösung ein, und dann schiessen nach kurzer Zeit Krystalle des Mononitrodiphenyls an.

Das Mononitrodiphenyl bildet in reinem Zustande lange, farblose Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind, hingegen sich leicht in heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem lösen. Ebenso ist das Mononitrodiphenyl in Chloroform und Aether löslich. Bei 113° C. schmilzt es, darüber hinaus erhitzt, ist es flüchtig.

Monamidodiphenyl

$$\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2. \end{matrix}$$

Amidirt man eine alkoholische Lösung des Mononitrodiphenyls in der Wärme vermittelst Zinn und Salzsäure, so erhält man das chlorwasserstoffsaure Salz des Monamidodiphenyls $\left(\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2. HCl \end{matrix}\right)$

Aus diesem Salze erhält man die freie Base auf folgende Weise:

Man versetzt die von Zinn vermittelst $H_2 S$ befreiten Salzmassen oder das Gemisch des Salzes mit dem Zinnchlorür mit Natronlauge (bis zur alkalischen Reaction) und destillirt die freigewordene Base mit Wasserdämpfen über, oder sammelt die abgeschiedene Base auf einem Filter. Das Monamidodiphenyl bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose, glänzende Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 48—49° C. haben, sich leicht in kaltem und warmem Alkohol lösen und ebenfalls etwas in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Hofmann's Xenylamin schmilzt bei 45° C., ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln oder Schuppen.

Salzsaures Monamidodiphenyl

$$\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2. HCl \end{matrix}$$

wird bei der Darstellung des Monamidodiphenyls erhalten, oder indem man die reine Base mit HCl behandelt.

Es bildet kleine färblose Blättchen, welche sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser löslich sind.

Das salzsaure Xenylamin hat die gleiche Zusammensetzung und bildet weisse Nadeln.

Schwefelsaures Monamidodiphenyl

$$2\left(\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2 \end{matrix}\right) H_2 SO_4,$$

erhalten durch Behandeln der Base mit verdünnter Schwefelsäure.

Farblose, glänzende Blättchen, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich löslich sind.

Das von Hofmann dargestellte schwefelsaure Xenylamin bildet in Wasser schwerlösliche Nadeln.

Oxalsaures Monamidodiphenyl

$$2\left(\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2 \end{matrix}\right) \begin{matrix} COO H \\ | \\ COO H \end{matrix}$$

wurde erhalten durch Behandeln der reinen Base mit in Wasser gelöster Oxalsäure.

Lange weisse Nadeln, welche in kaltem und heissem Wasser, ebenso leicht in Alkohol löslich sind.

Salpetersaures Monamidodiphenyl

$$\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2 . HNO_3, \end{matrix}$$

aus Monamidodiphenyl vermittelst verdünnter HNO_3 erhalten.

Farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen, welche sich leicht in kaltem und heissem Wasser lösen.

Das salpetersäure Xenylamin gleicht dieser Verbindung vollständig.

Salzsaures Monamidodiphenylplatinchlorid

$$2\left(\begin{matrix} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH_2 . HCl \end{matrix}\right) PtCl_4 + 2 H_2 O,$$

erhalten durch Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Monamidodiphenyl mit $Pt Cl_4$.

Bildet in der Lösung gelbe glänzende Blättchen, welche nach dem Trocknen graugelb sind. In kaltem Alkohol schwierig, in heissem leichter löslich.

Das salzsaure Xenylamin-Platinchlorid gleicht dieser Verbindung ebenfalls vollständig und zeigt denselben Krystallwassergehalt.

Monohydroxyldiphenyl

$$\begin{array}{l} C_6 H_4 OH \\ | \\ C_6 H_5 \end{array}$$

wurde durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf das mit Wasser zum Brei angeriebene schwefelsaure Monamidodiphenyl erhalten. Durch Abfiltriren und tüchtiges Auswaschen mit kaltem Wasser wurde es von anhaftendem Kalisalz befreit und darauf mit Wasserdämpfen destillirt.

Das überdestillirte Phenol bildet stark glänzende, farblose Blättchen. Aus Chloroform krystallisirt es in farblosen, atlasglänzenden Blättchen; es ist sublimirbar, löst sich leicht in kaltem, wie in heissem Alkohol und ertheilt, mit starker Schwefelsäure übergossen, derselben eine prachtvoll grüne Farbe.

Neben dieser Hydroxylverbindung scheint stets eine kleine Menge einer Nitrohydroxylverbindung zu entstehen.

Acetamidodiphenyl

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 \\ | \\ C_6 H_4 NH CO CH_3. \end{array}$$

Die Verbindung wird durch längeres Kochen des Monamidodiphenyls mit Eisessig erhalten. Bildet lange, glänzende, farblose, Nadeln, welche sich leicht in kaltem und heissem Alkohol lösen und einen Schmelzpunkt von 167° C. zeigen.

Auch ein gebromtes Acetamidodiphenyl und ein Amidosulfodiphenyl wurde bereits dargestellt.

Neben dem Diphenyl entsteht, wie ich beobachtete, noch eine zweite Verbindung, wohl ein noch unbekannter, schön krystallisender Kohlenwasserstoff. Schmelzpunkt bei 194° C.

Ferner erhielt ich neben dem Mononitrodiphenyl eine zweite, wie mir scheint, isomere Nitroverbindung.

Ich hoffe, die Untersuchung dieser Verbindungen nächstens beenden zu können.

---

58. Alex. Naumann: Zur Erklärung von Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Vergleichung der Eigenschaften der Körper in den verschiedenen Aggregatzuständen führt zur Auffassung des Flüssigkeitsmoleküls als einer Gruppe einer grösseren Zahl von Gasmolekülen. Beim Uebergang in den Gaszustand findet eine Spaltung der complicirteren Flüssigkeitsmoleküle in die einfachen Gasmoleküle statt. Je höher

unter sonst gleichen Umständen der Siedepunkt liegt, auf ein um so stärkeres Aneinanderhaften der ein Flüssigkeitsmolekül zusammensetzenden Gasmoleküle ist zurückzuschliessen. Nach den allgemeinen Gesetzen der Anziehung werden die einzelnen Gasmoleküle in dem Flüssigkeitsmolekül ihrer Trennung einen um so grösseren Widerstand leisten, je mehr unter sonst gleichen Bedingungen ihre Massen einander genähert sind. Möglichst vergleichbare Verhältnisse finden sich bei metameren Körpern, welche ja aus den nämlichen Elementatomen, nur in verschiedener Anordnung. bestehen, zumal wenn durch Zusammensetzung derselben aus nur wenigen Elementen, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, der störende Einfluss der verschiedenen Qualität der Atome herabgedrückt ist, oder sich durch gleichen chemischen Charakter eine übereinstimmende Bindung auch vorhandener Sauerstoffatome kundgiebt.

Die einfach kettenförmige Anordnung der Atome der Einzelmoleküle ermöglicht beim Aneinanderlagern eine umfassendere Berührung der letzteren, als eine durch Seitenketten der Kugelform zustrebende Atomgruppirung. Je mehr daher bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppirung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls aneinander haften, um so niedriger wird der Siedepunkt liegen. Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt, und je mehr sich die gegebenen nämlichen Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Nachstehend sind als leicht zu vermehrende Belege solche metamere Verbindungen bezüglich ihrer Structur und ihrer Siedepunkte verglichen, bei welchen die grössere Zahl von bald in einfacher, bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet.

	Siedepunkt
Pentane C_5H_{12}:	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, normales Pentan	38°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH_3$, Amylwasserstoff	30°
$H_3C-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}-CH_3$, Tetramethylmethan	9.5°
Hexane C_6H_{14}:	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, normales Hexan . .	70°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH_2.CH_3$, Aethylbutyl	62°

	Siedepunkt
$(H_3C)_2CH.HC(CH_3)_2$, Diisopropyl	58°
$H_3C-C(CH_3)_2-C_2H_5$, Trimethyläthylmethan	43 bis 48°

Alkohole $C_4H_{10}O$:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$, normaler Butylalkohol	116°
$(H_3C)_2CH.CH_2OH$, Gährungsbutylalkohol	109°
$CH_3.CH_2.CH(OH).CH_3$, secundärer Butylalkohol	99°
$H_3C-C(CH_3)_2-OH$, tertiärer Butylalkohol	82.5°

Säuren $C_5H_{10}O_2$:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, normale Valeriansäure . . .	185°
$(H_3C)_2CH.CH_2.COOH$, gewöhnliche Valeriansäure . . .	175°
$H_3C-C(CH_3)_2-COOH$, Trimethylessigsäure	161°

Aldehyde $C_5H_{10}O$:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COH$, normaler Amylaldehyd . .	102°
$(H_3C)_2CH.CH_2.COH$, gewöhnlicher Amylaldehyd . .	92°

Ketone $C_5H_{10}O$:

$CH_3.CH_2.CH_2.C(=O).CH_3$, Methylpropylketon . . .	99 bis 105°
$(H_3C)_2CH.C(=O).CH_3$, Methylpseudopropylketon	93.5°

Die Gestalt vorstehender Structurformeln auf der Ebene des Papiers ist zwar kein unmittelbarer Ausdruck für die Form des Moleküls. Aber man darf doch aus der Art, wie die Elementatome vermöge ihrer Verwandtschaftseinheiten aneinandergefügt sind, mit Sicherheit schliessen, dass z. B. beim tertiären Butylalkohol die Atome im Raume jedenfalls gleichmässiger um einen etwa mit dem mittleren Kohlenstoffatom zusammenfallenden Punkt herum nach verschiedenen Richtungen vertheilt sein müssen, als beim normalen Butylalkohol.

Die angestellten Betrachtungen lassen sich in mancher Hinsicht weiter und eingehender verfolgen. Dieselben würden sich auch zur Gewinnung eines Urtheils über die Constitution der aromatischen Verbindungen verwerthen lassen. Doch ist in vielen Fällen die Bestimmung der häufig keine grossen Unterschiede bietenden Siedepunkte noch nicht mit der für zuverlässige Schlüsse wünschenswerthen Genauigkeit ausgeführt.

In einer Mittheilung für die nächste Sitzung werde ich den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt darlegen.

Giessen, 11. Februar 1874.

---

59. H. Wichelhaus: Ueber Kresol-Farbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar.)

Das Binitrokresol-Salz, welches Veranlassung zu dieser Notiz giebt, stammt von der Wiener Ausstellung des vorigen Jahres her.

Dort waren als gelbe Farbstoffe, welche künstlich aus organischen Substanzen bereitet werden, reichlich vertreten: Pikrinsäure, Chrysanilin und Binitronaphtol. Man erkannte leicht, dass diese drei die einzigen sind, welche sich eines regelmässigen Verbrauchs erfreuen [1]).

Daneben fand sich — von Dusart ausgestellt — Mononitronaphtol vor, welches offenbar kein Fabrik-Produkt, sondern Laboratoriums-Präparat war; endlich in der belgischen Abtheilung ein „Goldgelb", welches zwar äusserlich dem Mononitronaphtol-Salz sehr ähnlich sah, aber bei der näheren Untersuchung alsbald deutliche Verschiedenheiten zeigte. Dasselbe besteht aus braunen, krümeligen Massen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen und in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich sind; es ist das Kalium-Salz eines nur in concentrirter Lösung durch Säuren auszufällenden, übrigens nach dem

---

[1]) Zur Geschichte des letzgenannten dürfte zu bemerken sein, dass die Fabrikation desselben mit Hülfe der Naphtalinsulfosäure resp. des Naphtols im Jahre 1869 von Kunheim & Cie. in Berlin aufgenommen wurde, und dass dieses Verfahren jetzt in Deutschland das ausschliesslich befolgte ist.

Anesäuren leicht durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnenden Farbstoffes, der durch die Analyse bald als Binitrokresol erkannt wurde.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH_3.OH$	Gefunden. I.	II.
C	42.4	41.86	41.93
H	3.03	3.43	3.41
N	14.14	14.28	14.15.

Die freie Nitro-Verbindung ist, wie die meisten ähnlichen, in Alkohol, Chloroform, Benzol, leicht löslich und wird aus der wässrigen Lösung des Salzes nur deshalb schwierig gefällt, weil das Salz selbst von kaltem Wasser nur in geringer Menge aufgenommen wird. Man krystallisirt dieselbe am besten aus heissem Wasser und erhält auf diesem Wege feine, zusammenballende, gelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen.

Das vor einiger Zeit von Martius und mir [1]) untersuchte Binitrokresol, dessen Salze unter dem Namen Victoria-Gelb ebenfalls im Handel vorkommen, schmilzt bei 109—110°. Dasselbe ist also schon hierdurch deutlich unterschieden; auch lassen die Löslichkeits-Verhältnisse und Farben der Salze Verwechselungen dieser beiden Isomeren nicht zu.

Dagegen scheint mir, dass alle anderen bisher beschriebenen Binitrokresole mit dem neuerdings als „Goldgelb" vorkommenden identisch sind.

Wenigstens liegen die von den verschiedenen Autoren angegebenen Schmelzpunkte einander so nahe, dass sie allein nicht als Beweise für die Verschiedenheit der Substanzen gelten können. Andere Eigenschaften, die bei dem Vergleiche heranzuziehen wären, sind leider wenig angegeben. Ich habe dieselben ermittelt, so weit mir das Material zugänglich war und stelle das nun Vorliegende in einer kleinen Tabelle zusammen [2]).

---

[1]) Diese Berichte II, 206.

[2]) Dabei wird von dem offenbar unreinen öligen Produkte von Duclos (Ann. Chem. u. Ph. CIX, 135) abgesehen. Dagegen dürfte mit dem „Goldgelb" noch ein Handelsprodukt zu identificiren sein — nämlich das sogenannte „Saffransurrogat."

1) Binitrokresol			2) Kalium-Salz			3) Silbersalz
aus	dargestellt von	schmilzt bei	Löslichkeit in 100 Wasser bei 18° C.	Farbe	Krystallwasser	Farbe
Xylol	Beilstein & Kreusler	85°	—	—	—	—
Toluidin	Martius & Wichelhaus	84	1.52	roth	0	roth
Kresol (α Sulfosäure)	Armstrong & Field	ca. 82°	—	—	—	—
Kresol (β Sulfosäure)	do.	85.5°	—	dunkel orange	—	dunkel orange
„Goldgelb"	Wichelhaus	82°	1.43	roth	0	roth
„Victoria-Gelb"	Martius & Wichelhaus	109–110°	3.12	canarien-gelb	$\frac{1}{2}H_2O$	orange-gelb

Diese Daten können, so lange nicht neue unterscheidende Eigenschaften mitgetheilt werden, wohl nur zu der oben erwähnten Annahme führen, dass nicht mehr als zwei isomere Binitrokresole bisher beschrieben wurden. Daraus ergiebt sich weiter, dass Toluidin bei Behandlung mit salpetriger und Salpeter-Säure dasselbe Produkt liefert, welches aus den Kresolsulfosäuren durch Salpetersäure gebildet wird — ein Schluss, der um so richtiger erscheint, als auch Naphtylamin und Naphtolsulfosäure bei entsprechender Behandlung ein und dasselbe Binitronaphtol liefern.

Was dann noch den Ursprung des „Victoria-Gelb" betrifft, so geschieht dessen Herstellung nur an wenig Orten in Sachsen und muss dasselbe auf ein dort verfügbares isomeres Kresol oder Toluidin zurückgeführt werden. Doch lässt sich darüber bei dem Mangel aller Angaben Bestimmtes nicht sagen.

Das Vermögen, die Faser zu färben, besitzen beide Isomeren nur in geringem Grade, und ist ihre Produktion daher auch keine erhebliche.

60. Rudolph Fittig: Das dem Dinitrobenzol entsprechende dritte Nitrophenol.

(Eingegangen am 9. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich ist es Griess bei seinen bewunderungswürdigen Untersuchungen über die Diazoverbindungen nicht gelungen, aus den beiden isomeren Diazonitrobenzolen durch Zersetzung mit Wasser die entsprechenden Modificationen des Nitrophenols zu erhalten. Beide Verbindungen lieferten beim Kochen mit Wasser nur braune, leicht schmelzbare, nicht krystallisirbare Körper. Dem Anschein nach hat Griess diese Zersetzung jedoch nur sehr flüchtig studirt und seine Aufmerksamkeit nur auf die abgeschiedene harzige Substanz gewandt, aber die wässrige Lösung, in welcher das gebildete Nitrophenol enthalten sein musste, gar nicht untersucht. Vor Kurzem (diese Ber. VI, S. 1258) hat nun v. Richter den Versuch von Griess mit der Diazoverbindung aus Paranitranilin wiederholt, aber gleichfalls kein Nitrophenol erhalten können.

Für die Entscheidung mehrerer theoretischer Fragen, namentlich derjenigen, ob die Zersetzungen der Diazoverbindungen so normal verlaufen, dass man aus ihnen Schlüsse auf die Stellung der Atome in den entstandenen Produkten zu ziehen berechtigt ist, schien mir die Umwandlung des Dinitrobenzols in das entsprechende Nitrophenol vermittelst der Reaction von Griess von so grosser Wichtigkeit zu sein, dass ich mich durch die Angaben von Griess und v. Richter nicht abschrecken liess, den Versuch nochmals zu wiederholen. Zu meiner Ueberraschung ergaben gleich die ersten Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. August Bantlin ohne Beobachtung irgend welcher Vorsichtsmassregeln ausführte, ein günstiges Resultat. Reines Paranitranilin aus Dinitrobenzol wurde in die Salpetersäure-Diazoverbindung verwandelt und diese mit ziemlich viel Wasser erhitzt und kurze Zeit im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen harzartigen Körper filtrirt und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren im Wasserbade eine dicke, rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen über Schwefelsäure gut ausgebildete, fast farblose, harte Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Durch Auflösen in siedendem Wasser oder Alkohol liessen sie sich leicht reinigen. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel des Nitrophenols $C_6 H_4 (NO_2) OH$ passen.

Diese Verbindung ist verschieden von den beiden bis jetzt bekannten Modificationen des Nitrophenols. Sie bildet harte, compacte, nahezu farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt constant bei 95 bis 96° gefunden wurde. Der Schmelzpunkt änderte sich durch wiederholtes Lösen in Wasser und Alkohol, durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Zersetzen der gut krystallisirten Verbindung mit Salzsäure durchaus nicht. Der neue Körper ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt er sich nur spurenweise. Sehr charakteristisch für diese Verbindung ist ihre grosse Neigung flüssig zu bleiben. Bei ganz gelindem Erwärmen mit Wasser schmilzt sie, und aus ihrer heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten regelmässig als Oel ab, welches tagelang unter der Lösung stehen kann, ohne zu erstarren, aber beim Eintragen einer kaum sichtbaren Spur der festen Verbindung sofort fest wird. Uebergiesst man die gut krystallisirte Verbindung mit kaltem Alkohol, so wird sie augenblicklich flüssig, und auch aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich regelmässig als Oel ab. Dasselbe ist der Fall, wenn man zu der Lösung ihres Kaliumsalzes Salzsäure setzt.

In kohlensauren Alkalien löst sich das neue Nitrophenol mit tiefrother Farbe auf. Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kaliumsalz krystallisirt in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, die, so lange sie in der Flüssigkeit sind, tiefroth erscheinen, nach dem Trocknen aber orangefarben sind.

Vor einiger Zeit (diese Ber. VI, S. 399) hat Post das dritte Nitrophenol als einen zwischen — 7° und + 2° schmelzenden Körper beschrieben. Ich lasse es dahin gestellt, was dieser Körper war, dass er mit der obigen Verbindung Nichts gemein hat, erhellt aus dem Angeführten von selbst.

Hr. Bantlin ist mit dem genauen Studium der Abkömmlinge des neuen Nitrophenols beschäftigt. Er wird dasselbe auch in Di- und Trinitrophenol verwandeln und diese mit den bekannten Verbindungen vergleichen.

Durch die vorstehende Untersuchung ist eine bei der Discutirung der Stellungsfrage vielfach unangenehm empfundene Lücke ausgefüllt. Ich glaube, dass die folgende Gruppirung der isomeren Substitutionsprodukte des Benzols, Anilins und Phenols durch so zahlreiche Uebergänge nachgewiesen ist, dass an ihrer Richtigkeit wohl kaum noch zu zweifeln ist. Allerdings liegen vereinzelte Reactionen vor, welche damit nicht harmoniren; aber ich glaube, dass durch die von mir beabsichtigte und von mehreren meiner Schüler schon begonnene Wiederholung aller Versuche, deren Resultate ein abweichendes Resultat ergeben haben, manche dieser Widersprüche verschwinden werden.

1.	2.	3.
	Nitrochlorbenzol $C^6H^4ClNO^2$	
flüssig, Siedep. 240°	Schmelzp. 46° [1])	Schmelzp. 85°.
	Nitrobrombenzol $C^6H^4BrNO^2$	
Schmelzp. 37°	Schmelzp 56°	Schmelzp. 125°.
	Nitrojodbenzol $C^6H^4JNO^2$	
unbekannt	Schmelzp. 35—36°	Schmelzp. 171°.5.
	Dinitrobenzol $C^6H^4(NO^2)^2$	
unbekannt	Schmelzp. 86°	unbekannt.
	Chloranilin $C^6H^4ClNH^2$	
flüssig	flüssig	Schmelzp. 64°.
	Bromanilin $C^6H^4BrNH^2$	
Schmelzp. 31°	flüssig (?)	Schmelz. 63—64°.5.
	Jodanilin $C^6H^4JNH^2$	
unbekannt	Schmelzp. 25°	Schmelzp. 60°.
	Nitranilin $C^6H^4(NO^2)NH^2$	
Schmelzp. 66°	Schmelzp. 108°	Schmelzp. 146°.
	Diamidobenzol $C^6H^4(NH^2)^2$	
Schmelzp. 99°	Schmelzp. 63°	Schmelzp. 140°.
	Chlorphenol $C^6H^4Cl.OH$	
flüssig, Siedep. 175 bis 177°	Schmelzp. 41°	nicht genau untersucht.
	Bromphenol C^6H^4BrOH	
flüssig	Schmelzp. 63—64°	nicht genau untersucht.
	Jodphenol $C^6H^4J.OH$	
flüssig, bei — 23° nicht erstarrend	Schmelzp. 89°	Schmelzp. 64 — 66°.
	Nitrophenol $C^6H^4(NO^2)OH$	
gelb, Schmelzp. 45°	farblos, Schmelzp. 96°	farblos, Schmelzp. 114°.
	Amidophenol $C^6H^4.(NH^2)OH$	
Schuppen, Schmelzp. 170°	unbekannt	Nadeln, Schmelzp. 170°.
	Phenolsulfosäure $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^2OH\end{matrix}\right.$	
sogen. Phenolmetasulfosäure	sogen. Phenolparasulfosäure	unbekannt.
	Dioxybenzol $C^6H^4(OH)^2$	
Brenzcatechin Schmelzp. 102°	Resorcin Schmelzp. 104°	Hydrochinon Schmelzp. 172°.5.

[1]) Nicht 146°, wie in Folge eines Druckfehlers in Kekulé's Lehrbuch, und auch in der Abhandlung von Meyer, Ann. 159, 23 steht.

Diese Gruppirung ergiebt sich unabhängig von jeder Speculation über die Stellung, und sie wird auch dann noch bleiben, wenn sich ergeben sollte, dass die Ursache der Isomerie dieser drei Klassen von Verbindungen eine ganz andere ist, als wir heute annehmen.

Von den vielen Thatsachen, aus denen sich die obige Zusammenstellung ergiebt, will ich hier nur kurz die wichtigeren anführen und als Ausgangspunkt die drei Nitrochlorbenzole wählen:

Nitrobrombenzol 1 u. 3, weil aus ihnen mit Alkalien dieselben Modificationen von Nitrophenol, wie aus Nitrochlorbenzol 1 u. 3 erhalten werden (Engelhardt und Latschinoff, Richter, Walker und Zincke). — 2 u. 3, weil sie aus Diazoverbindungen entstehen, welche bei ganz analogen Reactionen Nitrochlorbenzol 1 u. 3 liefern (Griess).

Nitrojodbenzol. Aus demselben zuletzt angeführten Grunde (Griess).

Dinitrobenzol. Weil aus dem daraus entstehenden Nitranilin vermittelst der Diazoverbindung Nitrochlorbenzol 2 entsteht (Griess).

Chlor-Brom- und Jodanilin. Weil sie durch Reduction der entsprechenden Nitrochlor-, Nitrobrom- und Nitrojodbenzole entstehen.

Nitranilin. 1 u. 3, weil sie durch Zersetzung von Nitrobrombenzol 1 u. 3 mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden (Walcker und Zincke) 2, weil es aus Dinitrobenzol durch Reduction entsteht.

Diamidobenzol. Weil sie durch Reduction der entsprechenden Nitraniline erhalten werden.

Chlorphenol. 1, weil es aus dem Amidophenol 1 vermittelst der Diazoverbindung entsteht (Schmitt, Faust und Müller). 2, weil es mit schmelzendem Kalihydrat dasselbe Dioxybenzol (Resorcin) wie das aus Jodanilin 2 dargestellte Jodphenol 2 giebt; damit im Widerspruch steht die allerdings nur gelegentlich gemachte Angabe, dass es aus der Diazoverbindung des Amidophenols 3 entstehe (Schmitt).

Bromphenol. Bis jetzt nicht direct zu beweisen, jedoch sehr wahrscheinlich, weil anzunehmen ist, dass bei der Einwirkung von Brom auf Phenol gleichartige Verbindungen, wie bei der Einwirkung von Chlor entstehen.

Jodphenol. 2 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Jodanilinen mittelst der Diazoverbindung dargestellt sind (Griess, Körner).

Nitrophenol. 1 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzolen mit Alkalien entstehen (Engelhardt u. Latschinoff. Richter, Walker u. Zincke), und weil ihre Methyläther mit Ammoniak Nitranilin 1 u. 3 geben (Salkowski). 2 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Nitranilinen entstehen (Wagner, Fittig).

Amidophenol. Weil beide Modificationen durch Reduction der entsprechenden Nitrophenole entstehen (Schmitt u. Cook).

Phenolsulfosäure. 1, weil sie beim Schmelzen mit Kalihydrat dasselbe Produkt, wie Chlorphenol 1 giebt. 2, weil sie mit Kalihydrat dasselbe Produkt, wie Jodphenol 2 giebt.

Dioxybenzol. 1, weil es aus Chlorphenol 1 und aus Jodphenol 1 mit schmelzendem Kalihydrat entsteht. 2 u. 3, weil sie aus den entsprechenden Jodphenolen durch schmelzendes Kalihydrat erhalten werden.

Ein Blick auf die Eigenschaften der zusammengehörenden Verbindungen zeigt, dass die Körper der Reihe 1 fast ausnahmslos bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als die isomeren Verbindungen der Reihen 2 u. 3. Die einzige sicher constatirte Ausnahme findet bei den Diamidobenzolen statt. Bei den Bromanilinen ist vielleicht die Ausnahme nur eine scheinbare, da die Verbindung 2 nicht sehr genau untersucht ist. Ebenso erkennt man aus der obigen Zusammenstellung, dass mit einziger Ausnahme der Jodphenole (deren Schmelzpunkte vor Kurzem von Lobanoff, diese Ber. VI, 1251, bestimmt sind) alle Verbindungen der Reihe 2 einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die der Reihe 3 besitzen. Will man nach Analogie der übrigen Disubstitutionsprodukte aus diesen Eigenschaften einen Rückschluss machen, so wird man die Verbindungen 1 als Ortho-, die der Reihe 2 als Meta- und die der Reihe 3 als Paraverbindungen ansprechen müssen. Für die Annahme, dass die Verbindungen der Reihe 1 zur Orthoreihe gehören, sprechen sehr viele Thatsachen, namentlich scheint mir die Beweisführung von Salkowski, dass das dieser Reihe angehörende Diamidobenzol eine Orthoverbindung sei, so stichhaltig, dass kaum noch Zweifel übrig bleiben. Was aber die Körper der Reihe 2 u. 3 anbetrifft, so kann ich mich nicht dazu entschliessen, den obigen aus den physikalischen Eigenschaften gezogenen Schluss zu acceptiren, so lange die Beweiskraft der Thatsache, dass die Brombenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure mit Kalihydrat Resorcin und mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure geben, nicht durch überzeugendere Versuche, als bis jetzt, abgeschwächt worden ist. Wenn aber, wie Wurster vermuthet und auch Salkowski in seiner letzten Mittheilung für möglich hält, sich herausstellen sollte, dass das Dinitrobenzol eine Metaverbindung ist, so wird man, glaube ich, nicht umhin können, das Hydrochinon und folglich auch das Chinon, wie es Petersen will, zu den Parakörpern zu rechnen. In diesem Falle aber ist das feste, bei 63—64° schmelzende Bromphenol jedenfalls aus der Reihe 2 in die Reihe 3 zu setzen, denn nach seiner Bildungsweise aus Metabromorthooxybenzoësäure (Hübner) kann es nur eine Ortho- oder Paraverbindung, aber keine Metaverbindung sein.

Tübingen, den 5. Februar 1874.

61. A. Steiner: Ueber eine Molecular-Verbindung der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXIII; vorgetragen vom Verf.)

Bei der Darstellung der Bromessigsäure konnte jedesmal, sobald die Mischung des Broms mit Essigsäure in eine Röhre gebracht wurde, die in Folge der vorhergegangenen Reaction noch mit einer Atmosphäre von Bromwasserstoff gefüllt war, beobachtet werden, dass die Bromessigsäure-Mischung in derselben bei niederer Temperatur zu einer festen, nadelförmig krystallisirenden Masse erstarrt. Eine nähere Untersuchung dieser Masse ergab, dass dieselbe aus Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff zusammengesetzt ist.

Man kann diesen Körper darstellen, wenn man Essigsäure mit trockenem Bromwasserstoff sättigt und unter guter Abkühlung Brom hinzufügt; sogleich erstarrt das Ganze zu einer in Nadeln, oft auch in dicken, ziemlich grossen Tafeln krystallisirenden Masse. Die Krystalle, von der überschüssigen Flüssigkeit auf einer Thonplatte befreit, sind noch von anhängendem Brom etwas gelblich gefärbt und rauchen an der Luft, indem sie Bromwasserstoff abgeben. Sie schmelzen bei + 8°·C. unter gleichzeitigem Zerfallen in ihre Bestandtheile. Wasser zersetzt sie. Kalilauge giebt essigsaures Brom und bromsaures Kali. Im zugeschmolzenen Rohr geben sie Bromessigsäure.

Die Analyse gab Zahlen, aus denen sich ein Verhältniss von 2 Essigsäure : 2 Brom : 1 Bromwasserstoff berechnen lässt.

Theorie.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Brom + HBr = 66.7 pCt.	67.3	—	—	—	—
Br = 44.3 ·	—	44.9	43.5	43.7	44.4
HBr = 22.5 ·	—	22.4	23.8	23.6	23.2
$C_2 H_4 O_2$ = 33.2 ·	—	—	—	—	—

Ihre Zusammensetzung wird daher ausgedrückt durch die Formel

$$(C_2 H_4 O_2)_2 Br_2 HBr.$$

Bromessigsäure giebt eine ähnliche Molecular-Verbindung.

---

62. A. Steiner: Neue Synthese der Bernsteinsäure.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXIV; vorgetragen vom Verf.)

Um zu einer leichteren Darstellungsmethode der Malonsäure zu gelangen, wurde Chlorkohlensäureäther, Bromessigsäure und Silberstaub zu gleichen Molecülen im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Der Chlorkohlensäureäther besitzt aber bei höherer Temperatur, wie bei diesem Versuche, eine sehr geringe Stabilität, indem sich der-

selbe vollständig zu Chloräthyl und Kohlensäure umsetzt. Ein Resultat wurde daher in bezeichneter Richtung nicht erzielt. Dagegen ging eine Umsetzung zwischen Bromessigsäure und Silber vor sich, und aus dem Reactionsrückstande konnte mit Wasser ein krystallisirter Körper, der den Schmelzpunkt 180° und die Reactionen der Bernsteinsäure zeigte, gewonnen werden. Eine Verbrennung gab für Bernsteinsäure stimmende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
C_4	40.7 pCt.	40.4 pCt.
H_6	5.1 -	5.8 -
O_4	54.2 -	— -

Die Reaction war daher nach der Gleichung

$$2\left(\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ COOH\end{matrix}\right) + Ag_2 = \begin{matrix}COOH\\ |\\ C_2H_4\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2AgBr$$

vor sich gegangen.

Ein grosser Theil der Bromessigsäure geht jedoch nicht in Bernsteinsäure über, sondern erleidet eine anderweitige Zersetzung, indem ein noch brombaltiger, übelriechender flüssiger Körper entsteht. Dieser Körper konnte nicht nur hier, sondern auch bei den meisten mit Bromessigsäure bei höherer Temperatur ausgeführten Reactionen beobachtet werden. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers wird über seine Natur Aufschluss geben.

Correspondenzen.

63. A. Henninger, aus Paris 11. Februar 1874.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Januar.

Hr. A. Gautier hat durch Einwirkung von zweifach Jodphosphor P_2J_4 auf Chlorsilber versucht, den Chlorphosphor P_2Cl_4 darzustellen. Die Reaction geht schon in der Kälte von Statten; aber es bildet sich nicht P_2Cl_4, sondern PCl_3 und gewöhnlicher, löslicher Phosphor:

$$3P_2J_4 + 12AgCl = 12AgJ + 4PCl_3 + P_2.$$

Hr. Wurtz bemerkt hierzu, dass er einen seiner Schüler, Hrn. Jacquart, veranlasst habe, die Einwirkung von Zinkäthyl auf P_2J_4 zu studiren, und dass derselbe ebenfalls nicht $P_2(C_2H_5)_4$, sondern Triäthylphosphin erhalten hat.

Bei dieser Gelegenheit entspinnt sich eine Discussion über die Constitution des Jodphosphors $P_2 J_4$, und es werden von verschiedenen Seiten Gründe für die Wahrscheinlichkeit der Formel

$$\begin{array}{l} P'''\text{--}J_2 \\ \vdots \\ P'''\text{--}J_2 \end{array}$$

beigebracht.

Hr. Jungfleisch macht eine Mittheilung über die Bildung von Traubensäure bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure. Wie er früher gezeigt, verwandelt sich Letztere, sowie die Temperatur etwas hoch ist, mit Leichtigkeit theilweise in Traubensäure und inactive Weinsäure. Dieselbe Umwandlung findet bei der industriellen Bereitung immer statt, wenn bei dem Eindampfen der Lösungen nicht gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. In der Fabrik von Scheurer-Kestner zu Thann (Elsass) wird das Abdampfen der Weinsteinsäurelösungen im luftverdünnten Raume bei 50° ausgeführt, und die Mutterlaugen enthalten weder Traubensäure, noch inactive Weinsäure.

In einer Fabrik bei Wien werden die Lösungen durch überhitzten Dampf eingeengt, und da die Temperatur hierbei manchmal bedeutend über 100° steigt, so muss die Weinsäure die Umwandlung erleiden; in der That finden sich in den Mutterlaugen bedeutende Mengen inactiver Weinsäure und ziemlich viel Traubensäure. Endlich in einer englichen Fabrik dampft man über freien Feuer ein; hier ist der Verlust an Weinsäure noch bedeutender, und die Mutterlaugen enthalten grosse Mengen der Transformationsprodukte.

Die Gewinnung der Traubensäure hieraus lässt sich sehr leicht ausführen, da dieselbe verhältnissmässig wenig löslich ist und leicht krystallisirt. Die Darstellung der inactiven Säure dagegen ist mit Schwierigkeiten verbunden; denn dieselbe ist viel löslicher und befindet sich mit Thonerdesalzen gemengt, deren Trennung fast unmöglich ist. Die Weinsäure ändert nämlich die Reactionen der Thonerde vollständig, und der einzige Weg, den Hr. Jungfleisch zur Trennung aufgefunden hat, besteht darin, dass man der stark eingeengten Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss Schwefelsäure zusetzt und dann Alkohol zufügt; die Thonerde wird als Sulfat ausgefällt, während die Weinsäure in Lösung bleibt. Letztere enthält aber immer noch 5 pCt. Thonerde. In den Fabriken sind diese Mutterlaugen ein sehr lästiges Nebenprodukt; gewöhnlich behandelt man sie mit Calciumcarbonat und fällt dadurch keineswegs Calciumtartrat, sondern ein Calciumaluminium-Doppeltartrat aus, welches dem frischen Calciumtartrat einverleibt wird. Dadurch erzielt man aber durchaus keinen Vortheil; denn man bringt so in die Fabrication eine neue

Menge Thonerde, welche die Krystallisation der Mutterlaugen wieder verhindert.

Hr. Ch. Friedel hat das Studium des Hexachlortitans von Ebelmen Ti^2Cl^6 wieder aufgenommen. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Tetrachlorid $TiCl^4$ mit der entsprechender Menge Silber auf 250°:

$$2\,TiCl^4 + 2\,Ag = 2\,AgCl + Ti^2Cl^6.$$

Aber es ist unmöglich, aus dem violettfarbenen Reactionsprodukte, einem Gemisch von Chlorsilber und Hexachlorid, Letzteres zu isoliren, Dasselbe ist nämlich in Lösungsmitteln unlöslich und nicht flüchtig. Erhitzt man das Reactionsprodukt, so findet die umgekehrte Reaction statt, und es destillirt Tetrachlortitan, während Silber als Rückstand bleibt.

Die wässrige Lösung des violetten Produktes zeigt alle von Ebelmen für das Hexachlorid des Titans angegebenen Reactionen.

Da die Isolirung des durch Einwirkung von Silber auf Chlortitan entstehenden Hexachlorids unmöglich ist, so hat sich Hr. Friedel zu dem von Ebelmen angegebenen Verfahren gewandt, welches auf der Zersetzung des Tetrachlortitans durch Wasserstoff bei Rothgluth beruht; er hat dabei beobachtet, dass ausser dem in violetten Schuppen krystallisirenden Hexachlorid zwei andere Chloride entstehen, welche er noch nicht untersucht hat; das eine bildet braungelbe, glänzende, nicht flüchtige Schuppen und das zweite ein schwarzes, flüchtiges Pulver. Das Hexachlorid ist nicht, wie Ebelmen angegeben, sublimirbar; es setzt sich bei der Darstellung dicht neben der erhitzten Stelle des Rohres ab und wird beim starken Erhitzen unter Bildung der oben angeführten, noch nicht untersuchten Körper zersetzt.

Hr. Bourgoin zeigt der Gesellschaft an, dass es ihm gelungen, die Tri- und Tetrabrombernsteinsäure darzustellen; er giebt aber nicht an, welchen Weg er hierzu eingeschlagen hat.

Hr. Bourgoin hat ferner die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

100 Theile Lösung enthalten:

Bei 0°	2.88 Th.	Bei 35°.5	12.29 Th.
- 8°.5	4.22 -	- 40°.5	15.37 -
- 14°.5	5.14 -	- 48°.0	20.28 -
- 17°	5.74 -	- 78°.0	60.77 -
- 27°	8.44 -	Bei der Siedhitze	120.19 -

Hr. Ad. Carnot berichtet über ein Lager von Wismutherzen in Frankreich. Dasselbe liegt bei Meymac, Dép. de la Corrèze und besteht hauptsächlich aus Wismuthoxyd und Carbonat, welche Erze von ge-

ringeren Mengen metallischen Wismuths und Schwefelwismuths begleitet sind.

Neben diesen Mineralien enthält der Erzgang ziemlich bedeutende Mengen Wolfram, welche in der Tiefe durch Scheelit und Wolframsäurehydrat ersetzt werden; ausserdem findet man Mispickel, Pyrit, Brauneisenstein, Weissbleierz, Anglesit, Pyromorphit und Wulfenit. Das Wismutherz wird auf nassem Wege behandelt; es wird mit Salzsäure angegriffen, das Wismuth aus der Lösung durch Eisen niedergeschlagen, unter einer Kohlendecke im Graphittiegel zusammengeschmolzen und endlich, wie bekannt, von Arsen und anderen Verunreinigungen befreit.

Hr. Cleve schickt drei schwedische Arbeiten ein, von denen ich nur die Titel anführe, da Hr. Blomstrand seiner Zeit in der schwedischen Correspondenz dieselben erwähnen wird:

1) Abhandlung über Doppelsulfite von E. Berglund,
2) Ueber Berylliumverbindungen von Al. Atterberg,
3) Ueber Thoriumverbindungen von P. T. Cleve.

Academie, Sitzung vom 19. Januar.

Hr. Berthelot giebt heute die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Bildungswärme der verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs; er handelt speciell von dem Stickoxyd, der Untersalpetersäure, dem Salpetrigsäure Anhydride, dem Salpetersäure-Anhydride und dem Stickoxydul.

1) Stickoxyd. Hr. Berthelot hat die Bildungswärme dieses Körpers auf drei verschiedenen Wegen ermittelt: durch Ueberführung in salpetrige Säure und Messen der Wärmetönung, durch Verwandlung in Untersalpetersäure, endlich durch Oxydation zu Salpetersäure.

Die erste Methode ist auf die Beobachtung gegründet, dass bei der Verbindung von Stickoxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart einer alkalischen Flüssigkeit fast ausschliesslich salpetrige Säure und nur sehr geringe Mengen Salpetersäure entstehen. Hr. Berthelot liess nun diese Reaction in einem geschlossenen Calorimeter bei Gegenwart von überschüssigem Barytwasser vor sich gehen, ermittelte die frei gewordene Wärme und bestimmte durch directes Wägen und Analyse der Flüssigkeit die gebildeten Mengen Nitrits und Nitrats. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine bekannte Menge Stickoxyd in Salpetersäure gelöst und mit der salzsauren Lösung einer äquivalenten Menge Bariumhyperoxyds, d. h. einer stark sauren Wasserstoffhyperoxyd Lösung zu Salpetersäure oxydirt. Endlich hat Hr. Berthelot das Stickoxyd durch einen Ueberschuss von Sauerstoff in Untersalpetersäure verwandelt und die stattfindende Wärmetönung bestimmt. Er bringt die Gase getrennt in 2 concentrische geschlossene Glaskugeln, lässt die Vorrichtung im Calorimeter die Temperatur an-

nehmen, zertrümmert sodann mit Hülfe eines besonderen Kunstgriffes die innere Kugel und beobachtet die Wärmetönung.

Die 3 Versuchsreihen ergaben fast übereinstimmende Resultate und zwar im Mittel — 43.4 Cal. für die Gleichung $N + O = NO$; die Wärmeabsorption bei der Bildung des Stickoxyds ist daher sehr bedeutend, und dieselbe erklärt die verhältnissmässig geringe Beständigkeit dieses Gases.

2) Untersalpetersäure NO^2. Hr. Berthelot hat die Bildungswärme dieses Körpers aus den bei seiner Oxydation zu Salpetersäure, sowie bei seiner Bildung aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff stattfindenden Wärmetönungen abgeleitet. Als Oxydationsmittel hat er Chlorgas und Bariumhyperoxyd angewendet.

Es wurde gefunden:

$$N + O^2 = NO^2 \text{ (Gas)} \quad -24.3 \text{ Cal.}$$

Verdampfungswärme von $NO^2 = +4.33$ Cal.

3) Salpetrigsäure-Anhydrid N^2O^3. Hr. Berthelot hat die Wärmetönung bestimmt, welche beim Mischen von 4 Vol. NO und 1 Vol. O stattfindet, und hieraus die Bildungswärme von N_2O_3 abgeleitet. Da jedoch diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise dissociirt ist, so musste nach dem Versuche das gebildete Anhydrid durch eine verdünnte alkalische Flüssigkeit absorbirt und die Menge Salpetrigsäure-Anhydrid und Salpetersäure bestimmt werden.

Hr. Berthelot fand:

$$N^2 + O^3 = N^2O^3 \text{ absorbirt} \quad -64.8 \text{ Cal.}$$

4) Salpetersäureanhydrid N^2O^5.

N^2O^5 (fest) $+ H^2O = 2NO^3H$ (flüssig) entwickelt $+ 2.32$ Cal.

Latente Schmelzwärme — 8.28 Cal. Latente Verdampfungswärme; N^2O^5 (flüssig) absorbirt beim Uebergange in Dampf — 4.84 Cal.

Endlich $N^2 + O^5 = N^2O^5$ (gasförmig) absorbirt — 45.2 Cal.

5) Stickoxydul. Hr. Berthelot hat für dieses Gas keine direkten Bestimmungen ausgeführt; er nimmt das Mittel der Resultate von Favre und Silbermann und Thomsen an:

$$N^2 + O = N^2O \text{ absorbirt} \quad -18.0 \text{ Cal.}$$

Die Bildung aller Oxydationsstufen des Stickstoffs ist daher mit Wärmeabsorption begleitet; aber es lassen sich aus den Zahlenwerthen keine Regelmässigkeiten ableiten.

$N^2 + O = N^2O$	(Gas)	absorbirt	— 18.0 Cal.
$N + O = NO$	-	-	— 43.4 -
$N^2 + O^3 = N^2O^3$	-	-	— 64.8 -
$N + O^2 = NO^2$	-	-	— 24.3 -
$N^2 + O^5 = N^2O^5$	-	-	— 45.2 -

Hr. Berthelot knüpft hieran interessante Betrachtungen über die Anwendungen der vorstehenden Resultate bei dem Studium der

Pulver und der explosiven Körper und zeigt, dass die für die Verbrennungswärme berechneten Zahlen ziemlich gut mit den beobachteten übereinstimmen. Es ist mir leider nicht möglich, diesen Theil der Abhandlung kurz zusammenzufassen.

Hr. Carnot legt der Academie seine Abhandlung über das neue Wismuthlager in Frankreich vor, und Hr. Bourgoin berichtet über die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser (siehe oben).

Hr. E. Ritter zeigt, dass der von Thenard beschriebene schwarze Phosphor kein reiner Phosphor, folglich keine besondere allotropische Modification des Phosphors ist, sondern dass seine Färbung einer geringen Menge Arsenik zugeschrieben werden muss. Reiner Phosphor zeigt nicht die von Thenard beschriebenen Erscheinungen.

Academie, Sitzung vom 26. Januar.

Hr. Berthelot zeigt die Anwendungen seiner Bestimmungen der Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs auf einige interessante Reactionen, wie die reciproken Umwandlungen und Zersetzungen der Oxyde des Stickstoffs, die Einwirkung der Metalle auf die Salpetersäure, ihre Umwandlung in Ammoniak, die fünf verschiedenen Zersetzungsweisen des Ammoniumnitrats, die Bildungswärme der Nitrate und des Salpetersäurehydrats. Es ist leider unmöglich, eine kurze Analyse der interessanten Abhandlung zu geben.

Die HH. P. und Arn. Thenard haben beobachtet, dass sich das Acetylen unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladungen in einen festen, sehr beständigen Körper verwandelt, der selbst von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen wird. Derselbe besitzt die Zusammensetzung des Acetylens und ist wahrscheinlich ein Polymeres desselben.

Hr. A. Boutin hat gefunden, dass die verschiedenen Amaranthus-Arten sehr reich an Kaliumnitrat sind, und hat den Gehalt an diesem Salze bestimmt. So enthält z. B. *Amaranthus atropurpureus* bei 100° getrocknet 22.8 pCt. NO^3K.

Hr. Gautier berichtet über die Einwirkung von Jodphosphor PJ^2 auf Chlorsilber; ich habe dieser Arbeit schon oben erwähnt. Hr. Riban hat die physikalischen Eigenschaften des reinen Terpentinöls und des Terebens von neuem bestimmt und mit einander verglichen. Dieselben weichen, wenn man das Rotationsvermögen ausnimmt, kaum von einander ab. Terpentinöl siedet bei 156°.5, besitzt bei 0° eine Dichte von 0.8767, bei 100° von 0.7939, und einen Brechungscoëfficienten von 1.4697 für gelbes Licht. Rotationsvermögen = — 40.32. Tereben siedet bei 156°, besitzt bei 0° die Dichte 0.8767, bei 100° = 0.7933 und den Brechungscoëfficienten 1.4674 für gelbes Licht. Rotationsvermögen = 0. Die Dichte bei anderen Temperaturen

und die Brechungscoëfficienten für anderes Licht stimmen ebenfalls überein.

Academie, Sitzung vom 2. Februar.

Hr. E. Grimaux hat zu einer neuen Synthese der Oxalursäure zu gelangen versucht. Betrachtet man die Constitutionsformel dieser Säure

$$CO\left\{\begin{array}{l} NH^2 \\ NH\cdots CO\cdots CO^2H \end{array}\right. = \begin{array}{l} CO\cdots NH\cdots CO\cdots NH^2 \\ \vdots \\ CO^2H \end{array}$$

so ersieht man, dass sie zum Cyanat der Oxaminsäure

$$\begin{array}{l} CO\cdots NH^3\cdots N \equiv CO \\ \vdots \\ CO^2H \end{array}$$

in demselben Verhältnisse steht, wie Harnstoff zu Ammoniumcyanat. Auf diese Betrachtung liesse sich vielleicht eine Synthese der Oxalursäure gründen; aber statt von der wenig beständigen Oxaminsäure auszugehen, hat Hr. Grimaux ihren Aether, das Oxamethan $\begin{array}{l} CO\cdots NH^2 \\ \vdots \\ CO^2(C^2H^5) \end{array}$, gewählt und in diesen Körper in geschmolzenem Zustande Cyansäuredämpfe eingeleitet. Die Masse verdickt sich und wird zuletzt fast ganz fest; man löst sie in kochendem Wasser und erhält beim Erkalten schöne, feine Nadeln eines Körpers, der in der That die Zusammensetzung des Oxalursäureäthers besitzt. Wie aber aus dem Folgenden hervorgeht, ist die neue Substanz nur damit isomer und muss als Cyanat oder wahrscheinlicher als Cyanurat des Oxamäthans $C^3O^3N^3H^3(C^4O^3NH^7)^3$ angesehen werden. Der wahre Oxalursäureäther, den man leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Silberoxalurat erhält, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop sehr den Nadeln der neuen Verbindung gleichen, aber in Masse gesehen einen Seidenglanz darbieten, der dem anderen Körper fehlt. Ferner wird seine wässrige Lösung durch Ammoniak nicht getrübt, während die neue Substanz damit Oxamid erzeugt. Barytwasser giebt ebenfalls keinen Niederschlag mit Oxalursäureäther, während das Oxamethancyanurat mit demselben Reagens unlösliches Bariumcyanurat liefert.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. Februar.

Hr. Terreil theilt der Gesellschaft seine Versuche über die Einwirkung von Kalium- und Natriumcarbonat auf Schwefelantimon und über die Bedingungen der Kermes-Bildung mit; ich habe dieser Arbeit schon erwähnt.

Hr. Grimaux bespricht die Einwirkung von Cyansäure auf Oxamethan, und Hr. Riban giebt die Resultate, welche er bei einer

vergleichenden Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Terpentinöls und des Terebens erhalten hat (siehe oben).

Hr. Schützenberger hat früher festgestellt, dass bei der Sauerstoffabsorption durch Hefe ein grosser Theil der letzteren löslich wird, und dass die Lösung alsdann Tyrosin, Leucin und Creatin enthält (diese Berichte VI, S. 1477). Hr. Schützenberger hat nun gefunden, dass sich dieselben Produkte beim Verweilen der Hefe in Wasser bei 35° bilden können, und dass dieselben von einer Verwandlung der eigenen Hefesubstanz, ohne geringsten Fäulnissvorgang, herstammen. 100 Theile Hefe enthielten 29—39 Th. Trockensubstanz, nach gutem Waschen mit viel kaltem Wasser lieferten sie nur noch 21—22 Th. Trockensubstanz; liess man nun diese gewaschene Hefe in Wasser von 35° verweilen, so löste sich von neuem ein sehr bedeutender Theil, denn der Rückstand repräsentirte nur noch 12—13 Th. Trockensubstanz. Die so veränderte Hefe hat ihre Wirksamkeit auf Zuckerlösungen nicht verloren und ist noch vollkommen fähig, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen.

Die wässrige Flüssigkeit, in der die Hefe verweilt, liefert beim Abdampfen einen braunen Rückstand von sehr complexer Zusammensetzung. Er enthält bedeutende Mengen löslicher Phosphate, Leucin, Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Sarcin, Tyrosin und einen gummiartigen Körper, der alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummis darbietet und bei der Oxydation Schleimsäure liefert.

Das Leucin scheint mit dem Pseudoleucin von Hesse identisch zu sein, denn es enthält 2—3 pCt. Schwefel. Hr. Schützenberger hat versucht, nach dem Verfahren von Gorup-Besanez durch Erhitzen mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge den Schwefel zu entfernen; es ist ihm aber nicht gelungen, denselben vollständig abzuscheiden, sondern er hat den Schwefelgehalt nur herabdrücken können. Hr. Schützenberger glaubt nichtsdestoweniger, dass das Pseudoleucin nur ein Gemenge von Leucin mit einem schwefelhaltigen, sehr hartnäckig anhängenden Körper ist.

---

64. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2137. J. Dale, Manchester. „Gewinnung alkalischer Oxalate."

Datirt 17. Juli 1872.

Die Eigenthümlichkeit dieses Verfahrens besteht darin, dass der zur Verwendung kommende Sägestaub mit einer heissen wässerigen Lösung von Natron oder Kali behandelt wird, bevor man ihn in der gewöhnlichen Weise mit Aetzalkalien behufs Bildung von Oxalsäure erhitzt. Die vorläufige Behandlung dient zum Fortschaffen der meisten in der Cellulose vorkommenden Unreinigkeiten.

2144. S. S. Bateson, London. „Behandlung von Häuten."

Datirt 17. Juli 1872.

Um Thierhäute für längere Zeit vor Fäulniss zu bewahren, wird an Stelle des üblichen Trockneus vorgeschlagen, sie mit Schwefligsäure-Gas und nachher mit Kreosot- oder Carbolsäure-Dämpfen zu behandeln.

R. & A. Sanderson & Co., Galashiels, Schottl. „Behandlung von Wolle."

Datirt 18. Juli 1872.

Anstatt Wolle vor dem Krämpeln, wie üblich, mit Oel allein zu behandeln, wird eine aus Kaliseifenlösung und Olivenöl bestehende Mischung, oder auch eine Seifenlösung allein, benützt. Je nach der Varietät der zu behandelnden Wolle werden verschiedene Mengenverhältnisse genommen. Für englische und schottische Wolle nimmt man $\frac{3}{4}$ Unzen Seife in 8 Pfund Wasser mit 18 bis 24 Unzen Oel auf 24 Pfund Material; südamerikanische und australische Wollen (24 Pfund) behandelt man mit einem aus 8 bis 10 Unzen Seife in 4 Pfund Wasser und 16 bis 24 Unzen Oel bestehenden Bade. Eine gleiche Lösung dient für Wollen, die vor dem Krämpeln gefärbt worden sind. Sind die Farben sogenannte „harte" und „trockene", so mag die Menge der zuzusetzenden Seife auf 14 Unzen und des Oeles auf 30 Unzen erhöht werden.

Die Specification giebt ferner den Gebrauch von wässeriger Schwefligsäure zum Reinigen der gesponnenen Artikel an.

2181. J. Robey, Manchester. „Substitut für Thierkohle."

Datirt 20. Juli 1872. P. F.

Der Absatz von Cloakenwässern, der sich in einem der vielen Präcipitationsprocesse ergiebt, und welcher ziemliche Mengen Thon (vom Präcipitationsmittel herrührend) enthält, wird gebrannt, und die gewonnene Kohle zum Filtriren von Cloakenwässern u. dergl. anstatt Thierkohle benutzt.

Ein anderer Vorschlag der Specification geht dahin, den in der Darstellung von Blutlaugensalz sich ergebenden kohligen Rückstand mit Thon (2 Theile des Letzteren auf 1 Theil des Ersteren) zu vermengen, zu brennen und die erhaltene poröse Masse wie oben zu verwenden.

2186. J. Thom, Chorley, England und Dr. Stenhouse, London. „Verwerthung von Seifenwässern."

Datirt 22. Juli 1872.

Das Patent bezieht sich auf die Wiedergewinnung von Farb- und Fettstoffen aus den Flüssigkeiten, die zum Schönen gefärbter Zeuge gedient haben, und ist besonders vortheilbringend, wo es sich um die Abscheidung von Alizarin und dessen Derivativfarben handelt.

Die Wässer werden so lange mit Chlorcalciumlösung vermischt, als in selben noch ein Niederschlag entsteht, und der Mischung wird soviel Kalkmilch zugesetzt, dass die Flüssigkeit freien Kalk enthält. Die Patentinhaber nehmen 20 Gallonen Kalkmilch, welche 48 Pfund Aetzkalk enthalten, auf 20 000 Gallonen Seifenwasser. Nach dem Kalkzusatze wird während 12 Stunden absetzen gelassen und nachher die klare Lösung von dem am Boden angesammelten Niederschlag abgezapft. Dieser Niederschlag wird mit gerade so viel Säure behandelt, als erforderlich, um die Fettverbindungen, nicht aber die Farbstoffe zu zersetzen. Es findet sich, dass 810 Pfund commercieller Salzsäure (etwa 38 pCt. trockener Säure enthaltend) für 35860 Pfund des feuchten Niederschlags ausreichen. Die salzsaure Lösung, in welcher abgeschiedenes Fett und die Farbkörper suspendirt sind, wird durch Flanell filtrirt; die durchgegangene Flüssigkeit (hauptsächlich Chlorcalciumlösung) wird zur Behandlung neuer Mengen von Waschwässern benützt; die am Filter gebliebenen Rückstände erhitzt man bis zum Schmelzen des Fettes, lässt dann abkühlen und trennt das Fett vom Alizarin entweder durch Auspressen in Säcken oder durch Auslösen

mittelst Petroleums. Der bleibende Farbstoff wird durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachheriges Waschen mit Wasser gereinigt. Das schwach gefärbte Fett kann gleichfalls auf eine der üblichen Weisen rectificirt werden.

2205. H. A. Dufrené, London und Paris. (Für M. J. F. R. Faure und J. L. Kessler, Clermont-Ferrand, Frankreich.) „Concentriren von Schwefelsäure."

Datirt 24. Juli 1872.

Die Specialität des Patentverfahrens ist die Einrichtung der Eindampfgefässe. Die Platinpfanne, die der offenen Flamme ausgesetzt ist, ist mit einer, aus einem natürlichen harten Silicate gefertigten, halbkugelförmigen Decke überwölbt; durch eine Oeffnung derselben entweichen die Säuredämpfe in die Kühlröhren (die üblichen). Statt eine einzelne Pfanne zu überdecken, können mehrere derselben in einem geschlossenen Raume untergebracht werden; in einem solchen Falle wird Blei als Decke benützt, und die Pfannen werden stufenförmig angeordnet, in der Weise, dass die tiefstgelegenen Pfannen direct der Flamme, die höher gelegenen den heissen Abzugsgasen ausgesetzt sind.

Diese Einrichtung ist besonders vortheilhaft zur Ueberführung von Säure von 58° B. in Säure von 66° B.

2233. E. Partington, Manchester. „Eine neue Betriebskraft."

Datirt 26. Juli 1872.

Es wird vorgeschlagen, anstatt Dampf eine Mischung von Dampf und den vom Feuerraume kommenden Gasen zum Betriebe von Maschinen zu gebrauchen. Natürlich würde die Einführung dieses Verfahrens in die Industrie hochwichtige Vortheile besitzen.

2261. W. E. Gill, London. „Behandlung zuckerhaltiger Säfte."

Datirt 29. Juli 1872.

Das hier beschriebene Verfahren hat zum Zwecke, (1) die Eiweisskörper aus den rohen Säften fortzuschaffen und (2) zu verhüten, dass in den Säften eine Gährung eintrete. Dies Letztere wird durch den Zusatz einer aus Thierkohle, fein gemahlenem Kaolin, einem Schwefelmetalle und irgend einem ölgebendem Körper bestehenden Mischung bewerkstelligt. Die Kohle und das Kaolin bewirken ein theilweises Niedergehen der albuminösen Stoffe, allein die vollständigere Abscheidung dieser Substanzen wird durch galvanischen Einfluss zu Wege gebracht; dieser Einfluss wird dadurch hervorgerufen, dass man die in obiger Weise behandelten Säfte in Zinkgefässen agitirt und durch Zinksiebe passirt. Die Säfte werden schliesslich, bevor man zum Einkochen schreitet, durch Schichten von Sand, der mit Kaolinpulver gemischt ist, filtrirt.

Die Specification, die auch die Form und Anordnung der verschiedenen Gefässe beschreibt, bemerkt, dass das Albumin von Fruchtsäften, namentlich dem Zuckerrohrsafte, durch Kochen nicht coagulirt werden kann, wie jenes des Eies.

2262. T. R. Crampton, London. „Gasbereitung und Anfertigung von künstlichem Feuermaterial."

Datirt 29. Juli 1872.

Das Eigenthümliche des Verfahrens ist die Einführung von Kohlenstaub in einem dünnen Strahle in erhitzte, mit geneigten Böden versehene Kammern. Die sich ergebenden Theersubstanzen fliessen, das gebildete Coak mitnehmend, durch abwärts geneigte Kühlröhren und werden beim Austritte zu Ziegeln geformt. Um die Herstellung dieser Letzteren zu erleichtern und gleichzeitig dem künstlichen Feuermateriale einen höheren Heizwerth zu geben, wird dem in die Destillirkammern tretenden Kohlenstaube Kalkpulver beigemengt, welche Beigabe auch auf das entstehende Gas reinigend wirken soll.

2270. C. Dreyfus, Radcliffe, Engl. „Braunfärben und -Drucken von Zeugen."

Datirt 30. Juli 1872.

Die Zeuge werden mit einer metallischen Beize behandelt und nachher in ein Mahagonyholzextract enthaltendes Bad gebracht. Auf das Stück Zeug[1]) werden 8 bis 10 Pfund Holz genommen, und es wird dem Bade ausserdem noch 5 bis 10 der Cent (vom Gewichte des Holzes) Kreide und eine kleine Menge Leimappretur zugesetzt. Das Bad wird allmälig zur Siedehitze gebracht und so lange im Kochen erhalten, bis die Farbe die gewünschte Nüance zeigt. Das Zeug wird nachher gewaschen und schliesslich durch sehr verdünnte Bleichkalklösung gezogen.

2276. W. B. G. Bennett und J. C. Watt, London. „Künstliches Pflastermaterial."

Datirt 30. Juli 1872.

Asphalt wird mit Zink- und Bleispänen — wie solche sich bei der Bearbeitung dieser Metalle auf der Drehbank ergeben — vermengt und dem Gemenge eine, nach klimatischen Verschiedenheiten veränderliche, Quantität von Gyps und Knochenmehl zugesetzt. Auf 2 Theile Asphalt wird 1 Theil Metall genommen.

2277. E. P. H. Vaughan, London. (Für A. Striedter, Paris.) „Darstellung löslichen Kalkphosphates."

Datirt 30. Juli 1872.

Eigenthümlichkeit des Verfahrens ist die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure (etwa 1.125 bis 1.025 spec. Gew.) anstatt concentrirter Schwefelsäure zum Digeriren der unlöslichen Phosphate. In der so gewonnenen dünnen Lösung geht das Absetzen der fremden Beimischungen leichter vor sich, und man kann namentlich auf diese Weise Eisen und Thonerde so gut wie gänzlich eliminiren.

2279. J. Brown, Edinburgh. „Behandlung von Cloakenwässern."

Datirt 30. Juli 1872.

Die Wässer werden, bevor man sie zur Berieselung auf den Boden leitet, durch Siebe aus Korbflechtwerk oder Drahtgespinnst passirt. Die zurückgehaltenen festen Bestandtheile geben, mit einem gleichen Gewicht eines natürlichen Phosphates und etwa eben so viel Schwefelsäure vermengt, einen transportablen Dünger.

2282. G. Haseltine, London. (Für T. H. Alexander, Washington, V. St.). „Darstellung von Stahl und Gusseisen."

Datirt 30. Juli 1872. P. P.

Das Verfahren eignet sich zum Stählen aus Gusseisen gefertigter Werkzeuge, namentlich Feilen. Der zu bearbeitende Gegenstand wird in einem Temperirofen so lange erhitzt, bis er etwa zwei Drittel seines Kohlenstoffs verloren hat, wird sodann gereinigt, in die gehörige Form gehämmert, mittelst einer Scheere an den Rändern bis zu ungefähr ein Achtel Zoll Tiefe beschnitten, sodann auf Rothgluth erhitzt und schliesslich in Wasser oder Oel abgeschreckt. Natürlich hängt die Ausdehnung des Stählens von dem Umstande ab, wie weit man das Werkzeug in die Flüssigkeit taucht.

2286. A. Brown, London. (Für Storck & Comp. Paris.) „Darstellung alkalischer Phosphate."

Datirt 30. Juli 1872.

Coprolith, Knochenasche, Knochenkohle u. dergl. werden unter Umrühren in entsprechend verdünnte Schwefelsäure eingetragen; die erhaltene Lösung wird de-

[1]) Weder Länge, noch Gewicht angegeben D. B.

cantirt, concentrirt, mit so viel Kalk versetzt, dass alle freie Phosphorsäure in sauren phosphorsauren Kalk übergeführt sei, und dieser Mischung setzt man Ammoniumsulfat zu.

Die saure Ammonsalzlösung, der viele fremde Körper beigemengt sind, namentlich Eisen, Thonerde und Kieselsäure, wird zuerst mit Baryt-, Strontian- oder Bleiphosphat behandelt, wodurch die Schwefelsäure unlöslich wird und niedergeht, und, nachdem der Niederschlag entfernt worden, mit Ammoniak, um die genannten Körper fortzuschaffen. Man lässt absetzen, zapft ab und führt das neutrale Ammoniumphosphat durch Einleiten von Ammoniakgas in das entsprechende dreibasische Salz über.

Der bei der früheren Neutralisation mit Ammoniak und darauf folgendes Decantiren sich ergebende Rückstand wird mit Ueberschuss von kohlensaurem oder Aetznatron (oder Kali), oder auch einem alkalischen Sulfide, gekocht, wobei sich phosphorsaures Natron (oder Kali) und unlösliche Eisen- und Thonerderückstände bilden.

Anstatt phosphorsauren Baryts u. s. w. können auch die kohlensauren Verbindungen genannter Basen benützt werden.

2298. J. Young, Kelly, Schottl. „Neue Quelle für Betriebskraft."
Datirt 31. Juli 1872.

Es wird vorgeschlagen, die Dämpfe flüchtiger Kohlenwasserstoffe in eben derselben Weise, wie Wasserdämpfe zu verwenden.

---

65. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (1. bis 15. Februar).

I. Journal für praktische Chemie.
(Bd. 8. Heft 4, 5, 6, 7.)

Dale u. Schorlemmer. Ueber das Aurin. S. 145.
Prud'homme. Ueber Rosolsäure. S. 160.
Comaille. Notiz über das Corallin. S. 16[illegible]
M. Bechler. Ueber Cymolmercaptan und Versuche zur Aufklärung der Constitution des Thymols. S. 167.
W. Thorn. Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und aus Kleie, sowie aus Lignose. S. 182.
H. Grimshaw. Ueber Aethylamyl. S. 202.
C. Schorlemmer. Ueber die Heptane aus Petroleum. S. 216.
J. B. Battershall. Ueber einige neue Derivate des Naphtalins. S. 222.
A. Buchner. Ueber die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser. S. 234.
G. Delitsch. Neue Synthese des Guanidins (vorl. Mittheilung). S. 240.
W. H. Perkin. Ueber Anthrapurpurin. S. 241.
C. Hintze. Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate. S. 251.
G. H. Beignes Bakhoven. Ueber einen neuen Amylalkohol. S. 272.
W. Zorn. Ueber Cinchonin und verwandte Verbindungen. S. 279.
Dr. Reinhard Preibisch. Ueber Nitrocaibol. S. 309.
Dr. E. Drechsel. Ueber Cyanamid. S. 327.
D. Tommasi u. H. David. Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid. S. 332.
H. Gall. Ueber Tribromessigsäure. S. 334.
H. Kolbe. Synthese der Paraoxybenzoësäure. S. 336.

II. Bulletin de la Société chimique de Paris.
(t. 21. No. 3.)

Berthelot. Recherches sur les composés oxygénés de l'azote, leur stabilité et leur transformations réciproques. S. 99.

Grimaux. Synthèse de l'oxalylurée. S. 107.
Bourgoin. Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau. S. 110.
Carnot. Note sur le traitement métallurgique du minéral de bismuthe à Meymac (Corrèze). S. 114.
Cleve. Sur les combinaisons du thorium. S. 116.

III. Journal of the Chemical Society.

(January 1874.)

Wright. Preliminary notice on the oil of Wormwood and Citronella. S. 1.
Russell. On the action of Hydrogen on Silver-Nitrate. S. 8.

IV. The American Chemist.

(Vol. IV. No. 6, 7.)

Bolton. Notes on the early literature of chemistry. Sulphur matches. S. 201.
Merrick. Estimation of tannic acid. S. 202.
Shepard, jr. On some foreign phosphatic deposits. S. 218.
Wills. On some recent processes for the manufacture of gas for illuminating purposes. S. 218.
Bolton. Notes on the early literature of chemistry. Outlines of a bibliography of the history of chemistry. S. 241.
S. Dana Hayes. Curious separation of silica from sugar solutions. S. 245. — Domestic salpetre. S. 245. — Gunpowder. S. 246.
Hardin. Rockbridge alum springs. S. 247.
Joote. On a modification of the Jagn vacuum or filter pump. S. 253.
Parry. On the gases evolved from pig iron, steel, and wrought iron and coke, on heating in vacuo, on the estimation of carbon in the same. S. 254.
Derselbe. On the estimation of phosphorus in cast and wrought iron, steel and iron ore. S. 257.
Derselbe. On the reduction of pure anhydrous sesquioxyde of iron with pure carbon in vacuo. S. 259.
Siemens. On fuel. S. 260.
Phipson. On the presence of cyanogen in bromine. S. 266.
Sir Rob. Christison. The action of water on lead. S. 266.

V. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(Jahrg. 4. No. 3.)

Sirks. Over het absorptiespectrum van eenige plantenkleurstoffen.
Gunning. Over de constitutie van de bleekende chloruren.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Februar.

Sitzung vom 23. Februar 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.
Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Herr Binz, Universitätslaboratorium, Georgenstr. 35;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. A. Duve in Magdeburg, Breiter Weg 17,
Dr. O. Krecke, Assistent am Universitätslaborat. in Kiel,
Friedr. Gramp, Assistent an der Industrieschule in Nürnberg,
Gottlieb Hut, Assistent am Universitätslabor. in Erlangen,
Abbot Griffith, Heinrich Lange, Carl Brimmer, } Universitätslaboratorium in Erlangen,
Gustav Gerlich, Universitätslaboratorium in Leipzig,
Dr. A. Keil in Leipzig, Fleischerplatz 1,
Julius Bertram, stud. chem. am Universitätslaboratorium in Leipzig,
Polakowsky, Ackerbauschule in Niederbreissnitz b. Sagan,
Gottfried Büren, Universitätslaboratorium in Leipzig,
Wilhelm Merck in Darmstadt,
Dr. Auguste Gretilat in Hannover, Königstr. 16,
C. Hildebrand, F. Vormbaum, stud. chem., Harry John Smith, } Universitätslaboratorium in Leipzig.

Der Präsident theilt mit, dass der Vorstand beschlossen habe, Hrn. Poggendorff am 28. Februar, dem Tage des Erscheinens des 150. Bandes seiner Annalen, die Glückwünsche der Gesellschaft in einer angemessen ausgestatteten Adresse auszudrücken, und dass er zur Ueberreichung derselben dem Präsidenten aus seiner Mitte die Herren Scheibler und Oppenheim beigeordnet habe. Sollten Mitglieder

der Gesellschaft den Wunsch hegen, sich dieser Deputation anzuschliessen, so seien dieselben hiermit aufgefordert um 12 Uhr des bezeichneten Tages sich in der Wohnung des Jubilars einzufinden. Die Kosten der Adresse sollen durch Subscription gedeckt werden, für die eine Liste während der heutigen Sitzung circulire. Auch ihre Betheiligung an dem Festmahle zu Ehren Hrn. Poggendorff's ersuche er die Mitglieder in eine in Bewegung gesetzte Liste verzeichnen zu wollen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

v. Gorup-Besanez: Lehrbuch der anorg. Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1874. (Im Auftrage des Hrn. Verf. von der Verlagsbuchhandlung.)

Bauer: Officieller Ausstellungsbericht: Die chemische Grossindustrie. Wien 1874. (Vom Hrn. Verf.)

Lieben: Officieller Ausstellungsbericht: Die chemische Industrie, einleitender Bericht. Wien 1873. (Vom Hrn. Verf.)

Melsens: *Sur la congélation des liquides alcooliques.*

Melsens: *Notes chimiques et physico-chimiques.*

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Berichte der Königl Sächs. Gesellschaft der Wissenschaft. zu Leipzig. 1872, III, IV, Extraheft; 1873 I, II.

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 17, 18. Jahrg. 1874. No. 1, 2.

Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Novbr. 1873.

Revue scientifique. No. 38.

Chemisches Centralblatt. No. 6.

Revue hebdomadaire. Jahrg. 1873. No. 51. Jahrg. 1874. No. 6.

Journal für practische Chemie. Heft 8 u. 9.

Von der Buchhandlung:

Comptes rendus. No. 26.

Mittheilungen.

66. Ernst Schmidt: Ueber Nitroanthracen.

(Eingegangen am 16. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn Oppenheim.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich als Abkömmling des Mononitroanthracens einen Kohlenwasserstoff beschrieben, welcher unter eigenthümlichen Umständen aus jenem Körper entstand, und habe denselben, gestützt auf mehrere Analysen, als einen dem Anthracen isomeren Körper angesprochen. Es hat sich jedoch bei weiterer Untersuchung herausgestellt, dass das Bolley-Tuchschmid'sche Mononitroanthracen, welches ich zum Ausgangsmaterial meiner Versuche benutzt habe, durchaus kein einfaches Nitroderivat des Anthracens ist, sondern eine

[1]) Diese Berichte V, 980.

Doppelverbindung von Dinitroanthrachinon mit Chrysen, und dass ferner der bei der Reduction dieser Verbindung auftretende Kohlenwasserstoff kein isomeres Anthracen, sondern ganz reines Chrysen ist, welches nur durch seine Reinheit von dem bisher als solchem stets mehr oder minder mit einer gelben Substanz verunreinigten Kohlenwasserstoff sich anscheinend verschieden zeigte.

Was zunächst das vermeintliche Bolley'sche Nitroanthracen anbetrifft, so war dasselbe durch eine Anzahl Analysen dieses Forschers, sowie durch seine Eigenschaften als ein einheitlicher Körper characterisirt; es lag mir daher von vorn herein jeglicher Zweifel an der Natur dieses Körpers fern, umsomehr, als das von mir nach jenen Angaben dargestellte genau damit übereinstimmte.

Da mehrere Analysen dieser Verbindung vorlagen, ausgeführt von einer Autorität wie Bolley, so hielt ich es zunächst für überflüssig, dieselbe nochmals vollständig zu analysiren, sondern begnügte mich mit einer Stickstoffbestimmung, um so die Gewissheit zu haben, dass der von mir dargestellte Körper nicht etwa mit grösseren Mengen höher nitrirter Produkte verunreinigt sei, ein Umstand, welcher damals für mich von Wichtigkeit war, da ich nur beabsichtigte, die Reductionsprodukte näher zu studiren.

Es ergaben sich:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_9NO_2$.	Für $C_{14}H_8O_2(NO^2)_2C_{18}H_{12}$.
N 5.88 pCt.	6.27 pCt.	5.32 pCt.

Die Differenz in den Stickstoffgehalten glaubte ich einer geringen Verunreinigung mit Anthrachinon zuschreiben zu dürfen, da letzterer Körper sich leicht in kleiner Menge mit ausscheidet und seiner geringen Löslichkeit wegen nur schwierig zu trennen ist. Jedenfalls musste ich durch diese Bestimmung, sowie die sonstigen Eigenschaften der analysirten Verbindung nur noch mehr die Ueberzeugung gewinnen, dass dieselbe dem Mononitroanthracen von Bolley u. Tuchschmid entspräche. Erst das anscheinend eigenthümliche Verhalten, welches dieses vermeintliche Nitroanthracen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie bei der Oxydation zeigte, wobei nämlich stets dasselbe Dinitroanthrachinon auftrat, machten es fast unzweifelhaft, dass dieser Körper als solcher schon in jener Verbindung präexistirt habe. In der That entstand der nämliche rothe Körper, wenn Lösungen von Chrysen und Dinitroanthrachinon mit einander gekocht wurden und zwar mit all den Eigenschaften, welche der durch Nitrirung des Anthracens gewonnene besass.

Eine Reihe von Analysen, ausgeführt mit Produkten von sieben verschiedenen Darstellungen, welche theils umkrystallisirt, theils nur durch anhaltendes Waschen mit heissem Alkohol gereinigt wurden, constatirten ferner, dass jenem Körper nicht die Formel $C_{14}H_9NO_2$,

sondern $C_{14} H_6 O_2 (NO^2)_2 C_{18} H_{12}$ zukommt. Es erklärt sich durch die nun ermittelte richtige Zusammensetzung dieses vermeintlichen Mononitroanthracens auch die Beobachtung, welche Tuchschmid nachträglich mittheilt, dass nämlich nur gewisse Anthracensorten diesen rothen Körper in einigermassen reichlicher Menge liefern, während andere wenig oder fast Garnichts davon ergaben. Ich habe selbstredend im Laufe meiner Untersuchungen, während welcher ich circa 20 Pfund Anthracen nitrirte, dieselbe Beobachtung machen müssen, und wenn es mir auch nie gelungen ist, 80 pCt. des angewendeten Kohlenwasserstoffs als jene Verbindung zu erhalten, wie es von Bolley u. Tuchschmid angegeben wird, so lag dies einfach daran, dass das von mir verwendete Material nicht so reich an höher siedenden Kohlenwasserstoffen war, als jenes; wohl aber habe ich mich überzeugt, dass ganz reines Anthracen keine Spur dieses Körpers liefert.

Da das Bolley-Tuchschmid'sche Nitroanthracen sich somit nur als eine Doppelverbindung herausgestellt hatte, habe ich versucht, diesen Körper nach den Angaben von L. Phipson[1]), welcher durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf Anthracen einfache Nitroprodukte erhalten haben will, darzustellen. Ich kann indessen die Angaben dieses Chemikers durchaus nicht bestätigen, indem auch hierbei nur die bekannten Oxydationsprodukte, Anthrachinon und Dinitroanthrachinon, nicht aber ein isolirbares Mononitroanthracen, gebildet werden. Hr. Phipson scheint überhaupt auf die Reindarstellung dieses Körpers verzichtet zu haben, indem er direct die durch Eintragen von Anthracen in kalte, gewöhnliche Salpetersäure resultirende resinöse Masse mit Zinn und Salzsäure behandelte, um so ein Anthracenamin zu erhalten. Auch diese Angabe kann ich nicht bestätigen. Es entstehen hierbei allerdings basische Produkte, welche in ihren Eigenschaften auch mit dem Körper Phipson's übereinstimmen, welche jedoch bei der Analyse Zahlen lieferten, die nicht nur keineswegs mit der Formel $C_{14} H_9 NH_2$ übereinstimmen, sondern auch bei den verschiedenen Darstellungen variiren, ein Beweis, dass fraglicher Körper nur ein Gemisch ist, und zwar aus Substanzen, welche ausser Sauerstoff bei weitem mehr Stickstoff enthalten, als jener Formel entsprechen würde.

Von den mannigfachen weiteren Versuchen, welche ich ausgeführt habe, um mich in den Besitz von Nitroanthracen zu setzen, will ich nur den einen noch erwähnen, welchen ich mit dem gegen Agentien beständigeren Paraanthracen angestellt habe, obschon auch dieses nur dasselbe negative Resultat ergab, welches bei jenem erzielt wurde.

Paraanthracen wird, wie bereits Gräbe und Liebermann[2])

---

[1]) Compt. rend. 1878. Sitz.-Ber. v. 3. März.
[2]) Annal. d. Ch. Suppl. 7. 264.

angeben, von gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure selbst beim Kochen nicht verändert; wendet man dagegen rauchende Säure an, so erzielt man mit Leichtigkeit zwar eine Lösung, aber keine einfache Nitrirung desselben, sondern nur die Bildung von Anthrachinon und Dinitroanthrachinon.

Es scheint überhaupt das Paraanthracen, sobald es von Agentien angegriffen wird, in die gewöhnliche bei 213° schmelzende Modification überzugehen, wenigstens ist dies ausser bei Einwirkung von Salpetersäure auch bei der Oxydation und der Behandlung mit Schwefelsäure, wie ich a. O. noch erwähnen werde, der Fall.

Nach den zahlreichen ausgeführten Versuchen gewinnt es den Anschein, als ob die Methoden der Nitrirung, welche allgemein mit Erfolg bei den aromatischen Körpern zur Anwendung gekommen sind, und nach welchen es mit Leichtigkeit gelingt, die NO^2-Gruppe in das Molekül der verschiedenartigsten Verbindungen einzuführen, bei dem Anthracen nicht zum Ziele führen.

Das Nitroanthracen ist somit aus den Lehrbüchern, in welche es in neuerer Zeit namentlich in Gestalt des Bolley-Tuchschmid'schen Körpers Eingang gefunden hat, vorläufig zu streichen

Das aus jener Doppelverbindung abgeschiedene Dinitroanthrachinon ist identisch mit dem von Fritsche dargestellten und als Anactit bezeichneten Körper. Es krystallisirt aus Eisessig in wohl ausgebildeten gelben Nadeln, welche bei 280° schmelzen. Bei der Reduction in alkalischer Lösung, wird dasselbe in eine Diamidoverbindung übergeführt, wogegen es mit Zinn und Salzsäure gekocht, unter Abspaltung von Ammoniak imidartige Verbindungen liefert.

Diese Körper sowohl, als auch den bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden eigenthümlichen Farbstoff, sowie die Abkömmlinge des reinen Chrysens werde ich binnen Kurzem a. O. ausführlich beschreiben. Ich will nur noch der weiteren Umstände Erwähnung thun, welche mich veranlassten, den bereits erwähnten Kohlenwasserstoff als ein isomeres Anthracen anzusprechen.

War es zunächst die Annahme, in dem Bolley-Tuchschmid'schen Körper ein Mononitroanthracen unter den Händen zu haben, welche zu dem Schlusse führen musste, der davon sich ableitende Kohlenwasserstoff sei ein Anthracen, so waren es noch mehr die mit der Formel $C_{14}H_{10}$ gut übereinstimmenden Analysen.

Es wurden gefunden:

	Gefunden.			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{14}H_{10}$	$C_{18}H_{12}$
C	94.22	94.15	94.27	94.37	94.73
H	6.00	5.88	5.98	5.63	5.27.

Bei den Analysen wurde der Kohlenwasserstoff, mit Kupferoxyd gemengt, im Schnabelrohr verbrannt; es wurde daher der Wasser-

stoffgehalt etwas zu hoch gefunden; jedoch dürfte die Differenz im Kohlenstoffgehalt nicht auf einen Verlust bei der Analyse zurückzuführen sein, sondern vielleicht auf eine Spur irgend eines beigemengten Körpers, obschon auch dies mir zweifelhaft erscheint, da das verwendete Material alle Kriterien der Reinheit besass.

In den Analysen, welche von Liebermann von diesem Körper ausgeführt wurden, zeigt sich die nämliche Differenz.

Von den Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs habe ich zunächst ein Bromsubstitutionsprodukt analysirt und demselben die Formel $C_{28}H_{19}Br_3$ zuertheilt, während es in Wirklichkeit die Zusammensetzung des Dibromchrysens hat.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Gefunden.					Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{28}H_{19}Br_3$.	für $C_{18}H_{10}Br_2$.
C	56.41	56.44	—	—	—	56.47	55.96
H	3.23	3.12	—	—	—	3.20	2.59
Br	—	—	40.64	40.96	41.36	40.35	41.45.

Auch hier stimmen die gefundenen Zahlen genügend mit einem Abkömmling des Anthracens sowohl, als auch des Chrysens überein.

Aehnlich verhält es sich bei dem Nitroprodukte und dem Chinon, welche ich ebenfalls darstellte und untersuchte; nur scheinen diese Körper durch geringe Beimengungen verunreinigt gewesen zu sein, da sie bei der Analyse Zahlen ergeben, welche scharf auf die betreffenden Anthracenderivate stimmten.

Die Reindarstellung dieser Verbindungen ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, und bedarf es hierzu beträchtlicherer Mengen von Material, als mir bei Beginn meiner Untersuchungen zu Gebote standen. Im Laufe des vergangenen Jahres habe ich indessen sowohl diese Körper, als auch weitere Derivate neu dargestellt und analysirt und so Gelegenheit gehabt, mich von meinem damaligen Irrthum zu überzeugen, umsomehr als ich auch in der Zwischenzeit die irrthümliche Zusammensetzung des Bolley-Tuchschmid'schen Nitroanthracens constatirt hatte.

Hätte ich bei Beginn meiner Untersuchungen, bestimmt durch die Autorität Bolley's, mich nicht auf die Richtigeit der mehrfachen Analysen dieses Pseudonitroanthracens verlassen, so würde ich dieselben selbstredend vollständig wiederholt haben, und wäre dadurch einestheils jener Irrthum vermieden, anderntheils aber auch die Arbeit von nahezu 1½ Jahr wesentlich verringert und abgekürzt worden.

67. Ernst Schmidt: Ueber Reindarstellung des Phenanthrens.

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Obschon das Phenanthren in letzterer Zeit mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist, so gewinnt es doch den Anschein, als ob es mit Schwierigkeiten verknüpft sei, diesen Kohlenwasserstoff in genügender Menge und entsprechender Reinheit leicht zu erhalten, ein Umstand, dem es vielleicht nur zuzuschreiben sein dürfte, dass dasselbe erst in jüngster Zeit aus dem Steinkohlentheer isolirt worden ist.

Im Laufe meiner Untersuchungen über Nitrirung des Anthracens habe ich Gelegenheit gehabt, ein Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs zu beobachten, welches es ermöglicht, denselben mit Leichtigkeit, namentlich von dem Anthracen, zu trennen. In den Mutterlaugen der nitrirten alkoholischen Anthracenlösungen habe ich nämlich fast ausnahmslos grössere oder geringere Mengen eines unveränderten Kohlenwasserstoffs gefunden, welcher nach Destillation mit Wasserdämpfen in seinem Verhalten genau dem Phenanthren entsprach.

Obschon die Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs, welcher bei 100° gefunden wurde, mit dem Phenanthren übereinstimmte, so fühlte ich mich doch veranlasst, die Oxydationsprodukte dieses Körpers zu studiren, umsomehr, als zu jener Zeit (Ende 1872) nur vorläufige Mittheilungen darüber vorlagen.

Ich übergehe diese Versuche, da in der Zwischenzeit sowohl von Graebe, als auch von Ostermeyer und Fittig eingehende Mittheilungen hierüber erschienen sind, und will nur erwähnen, dass ich ein Chinon, übereinstimmend mit den Eigenschaften des von jenen Forschern beschriebenen, und hieraus durch Erhitzen mit Natronkalk Diphenyl erhalten habe. Die Identität dieses durch Salpetersäure in alkoholischer Lösung nicht veränderten Kohlenwasserstoffs mit Phenanthren dürfte hierdurch hinlänglich documentirt sein.

Der Schmelzpunkt des Chinons wurde nach oft wiederholten Umkrystallisationen bei 200° gefunden, nach Ostermeyer und Fittig bei 198°, nach Graebe 205°, nach Hayduk 202°.

Durch das Verhalten, welches das Phenanthren gegen Salpetersäure zeigt, nämlich in alkoholischer Lösung wenig oder fast garnicht angegriffen zu werden, lässt sich dieser Kohlenwasserstoff leicht von anderen Körpern, namentlich dem Anthracen, trennen.

Löst man zu diesem Zweck die betreffenden Gemenge in Alkohol von circa 80—85 pCt., wobei hauptsächlich Phenanthren aufgenommen wird, und kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang mit einer dem Kohlenwasserstoff äquivalenten Menge Salpetersäure und lässt dann erkalten, so scheidet sich zunächst alles Anthracen als Anthrachinon und Dinitroanthrachinon in Gestalt eines harzigen Kuchens ab, und

erst bei weiterer Abkühlung erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von unverändertem Phenanthren.

Ich theile diese Beobachtung mit, da ich in letzter Zeit selbst Gelegenheit gehabt habe, mich von der leichten und bequemen Ausführbarkeit dieser Trennungsmethode zu überzeugen, indem ich aus einem sogenannten gereinigten Anthracen, welches beiläufig gesagt 50—60 pCt. Phenanthren enthielt, auf diese Weise circa 3 Pfd. dieses Kohlenwasserstoffs isolirt habe, und zwar von solcher Reinheit, dass derselbe nach einmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol schon den Schmelzpunkt 98—99° besass.

Halle, im Januar 1874.

---

68. Alex. Naumann: Ueber den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Eine vergleichende Betrachtung sauerstoffhaltiger metamerer Verbindungen führt zu folgender Erkenntniſs:

Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Structur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür ausreichende Belege:

	Normale Alkohole:		Siedepunkt
$C_4H_{10}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	normaler primärer Butylalkohol	116°
	$CH_3.CH_2.CH(OH).CH_3$	normaler secundärer Butylalkohol	99°
$C_5H_{12}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	normaler primärer Amylalkohol	137°
	$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$	normaler secundärer Amylalkohol, Methylpropylcarbinol	120 — 123°
$C_6H_{14}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	normaler primärer Hexylalkohol	150 — 156.6°
	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$	normaler secundärer Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol	140 — 142°

	Isoalkohole:	Siedepunkt
$C_5H_{12}O$	$(H_3C)_2CH.CH_2.CH_2(OH)$, Gährungsamylalkohol	128 — 132°
	$(H_3C)_2CH.CH(OH).CH_3$, Methylpseudopropylcarbinol	104 — 108°
	$(H_3C)_2C(OH).CH_2.CH_3$, Dimethyläthylcarbinol	98.5 — 102°

Gemischte normale Aether:

$C_4H_{10}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.O.CH_3$, Methylpropyläther	49 — 52°
	$CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$, Diäthyläther	35.5°
$C_6H_{14}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_3$, Aethylbutyläther	91.7°
	$CH_3.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.CH_3$, Dipropyläther	85 — 86°

Gemischte Isoäther:

$(H_3C)_2CH.CH_2.CH_2.O.CH_3$, Methylisoamyläther	92°
$(H_3C)_2CH.CH_2.O.CH_2.CH_3$, Aethylisobutyläther	78 — 80°

Zusammengesetzte Aether:

			Siedepunkt
$C_5H_{10}O_2$	$CH_3.C(=O)-O-CH_2.CH_2.CH_3$	Essigsäure-Propyläther	101.98°
	$CH_3.CH_2.C(=O)-O-CH_2.CH_3$	Propionsäure-Aethyläther	98.80°
$C_6H_{12}O_2$	$CH_3.C(=O)-O-CH_2.CH_2CH_2.CH_3$	Essigsäure-Butyläther	124.30°
	$CH_3.CH_2.C(=O)-O-CH_2.CH_2.CH_3$	Propionsäure-Propyläther	122.44°
	$CH_3.CH_2.CH_2.C(=O)-O-CH_2.CH_3$	Buttersäure-Aethyläther	121.07°
$C_7H_{14}O_2$	$CH_3.CH_2.C(=O)-O-CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	Propionsäure-Butyläther	145.99°
	$CH_3.CH_2.CH_2.C(=O)-O-CH_2.CH_2.CH_3$	Buttersäure-Propyläther	143.42°

Die zunächst stehenden Gruppen von zusammengesetzten Aethern würde ich wegen der geringen Siedepunktsunterschiede nicht als beweisende Beispiele mit aufgeführt haben, wenn nicht die betreffenden Siedepunkte von dem nämlichen Beobachter (E. Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 1872, 162, 39) mit grosser Sorgfalt und mit dem nämlichen Apparat bestimmt worden wären. Auffallen könnte das Verhältniss der Siedepunkte von Propionsäure-Propyläther und Buttersäure-Methyläther, da in ersterem das eine Sauerstoffatom, welches zweiseitig von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden wird, die Mitte der Kette bildet. Die Vergleichung des Propionsäure-Butyläthers mit dem Buttersäure-Propyläther lehrt aber, dass bei gleicher Stellung des an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoffatoms der Einfluss des Hereinrückens des an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms ein verhältnissmässig bedeutender sein und somit in den ersterwähnten Beispielen die Wirkung des Herausrückens des zweiseitig gebundenen Sauerstoffatoms überwiegen kann.

Der Grund der eingangs ausgesprochenen und in den vorstehenden Beispielen veranschaulichten Regelmässigkeit lässt sich darin finden, dass bei der Gruppirung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen um so mehr die gleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, die Sauerstoffatome des einen zu den Sauerstoffatomen des anderen und die Kohlenstoffatome des einen zu den Kohlenstoffatomen des anderen, in grössere Annäherung kommen, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte hin gestellt ist. Dagegen bedingt die Stellung des Sauerstoffs nach aussen hin eine häufigere wechselseitige Berührung der ungleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, der Kohlenstoffatome des einen Gasmoleküls mit dem Sauerstoff des anderen und umgekehrt. Dabei hätte man zur näheren Erklärung anzunehmen, dass die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihren gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmolekül zur Folge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome.

Giessen, 15. Februar 1874.

69. G. Wyss: Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloralhydrat.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon Staedeler gab an, dass Schwefelwasserstoff bei Einwirkung auf eine wässerige Lösung des Chlorals eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Verbindung liefert, deren Zusammensetzung er nicht ermittelte. Neuerdings untersuchten E. Paternò und A. Oglialoro [1]) das erhaltene Produkt der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Chloral in ätherischer Lösung nach den Angaben von H. Byasson und E. Hagemann [2]) und betrachteten die erhaltene Substanz als aus $\left.\begin{matrix} CCl^3CHOH \\ CCl^3CHOH \end{matrix}\right\} S$ bestehend. Ueber die von mir im Verlaufe vorigen Jahres gemachten Untersuchungen kann ich Folgendes mittheilen.

Ich liess auf eine concentrirte wässerige Auflösung von Chloralhydrat Schwefelwasserstoff einwirken bei gewöhnlicher Temperatur; nach 4- bis 5-stündigem Durchleiten erstarrte die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei. Die gesammelten Krystalle wurden auf dem Bunsen'schen Saugfilter zuerst mit HCl-haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung der noch anhängenden Flüssigkeit stark gepresst und endlich über Schwefelsäure im Vacuum vollständig getrocknet. Ich erhielt seidenglänzende Krystallschuppen von mercaptanähnlichem Geruch, in salzsäurehaltigem Wasser weit weniger leicht zersetzbar, als in reinem, in dem sie sich unter Zersetzung lösen. Sie werden in allen Verhältnissen von Alkohol und Aether, sowie von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, obgleich weniger leicht, aufgenommen und krystallisiren in schön ausgebildeten rhomboëdrischen Formen heraus; unter Zersetzung schmelzen sie zwischen 127° und 128°. Ammoniak, sowie Ammoniumcarbonat bewirken in den Auflösungen ein Dunkelrothbraunwerden der Flüssigkeit, aus der sich ein amorpher Niederschlag nach längerem Stehen absetzt.

Diese von Staedeler und J. Walz [3]) schon gemachte Beobachtung führte Ersteren zu der Annahme, einen schwefelhaltigen Körper erhalten zu haben, der dem Thialdin zur Seite steht; Letzterer konnte beim Aufeinanderwirkenlassen von Chloralhydrat und Schwefelammonium eine Verbindung von constanter Zusammensetzung nicht isoliren. Möglich, dass das Produkt rein durch Behandlung der trockenen schwefelhaltigen Substanz mit Ammoniakgas zu erhalten wäre.

In eine wässerige verdünnte Chloralhydratlösung eingeleitet, liefert Schwefelwasserstoff, jedenfalls unter Zersetzung des sich im Anfange bildenden beschriebenen Körpers, eine ölartige Flüssigkeit von wider-

[1]) Gazett. chim. ital. X, p. 538.
[2]) Diese Berichte V, S. 151.
[3]) Chemical News t. XXV, p. 87.

lichem, durchdringendem Geruch, die mir aus einem Gemenge mehrerer Körper zu bestehen scheint. Die Resultate der Analyse der krystallisirenden Verbindung sind folgende:

	Berechnet.	Gefunden.
C^4	14.58	14.47
H^4	1.21	1.33
Cl^6	64.74	64.24
S	9.72	9.59
O^2	—	—

sodass der Vorgang der Einwirkung zu formuliren wäre:

$$2C^2Cl^3H^3O^2 + H^2S = C^4H^4Cl^6O^2S + 2H^2O.$$

Zur näheren Erkennung der Constitution dieses Körpers behandelte ich ihn in einem Kolben mit aufgerichtetem Kühler mit Chloracetyl. Es entwichen Ströme von Salzsäure unter Verbreitung eines stechenden, unangenehmen Geruches; zur Unterstützung der Reaction wurde zuletzt gelinde erwärmt. Das Einwirkungspropukt, mit Wasser behandelt, lieferte eine ölige Flüssigkeit, die bei längerem Auswaschen zu einer sich fettig anfühlenden, unerquicklichen Masse erstarrte. In Alkohol gelöst, krystallisirt der Körper beim Verdunsten in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen heraus. Dieses Acetylderivat schmilzt bei 78°, wird von Benzol und Chloroform leicht gelöst, von Wasser kaum merklich; Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur greifen es nicht an.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C^8	23.24	23.15
H^8	1.93	2.03
Cl^6	51.57	51.51
S	7.74	7.62
O^4	—	—

Danach ist der Process leicht und in gewöhnlicher Art zu erklären.

2 Moleküle Chloracetyl wirken auf 1 Mol. der schwefelhaltigen Substanz ein, lagern sich an zwei vorhandene OH-Gruppen an, und unter Abspaltung von Salzsäure entsteht das Biacetylderivat nach folgender Gleichung:

$$C^4Cl^6H^4O^2S + 2C^2H^3OCl = C^8H^8Cl^6O^4S + 2HCl.$$

Das ursprüngliche Produkt, ganz in Uebereinstimmung mit dem von Hagemann erhaltenen Körper, wäre mithin als folgendermassen constituirt anzusehen:

$$S\begin{cases} CH.OH\cdots CCl_3 \\ CH.OH\cdots CCl_3 \end{cases}$$

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

70. C. Wurster und G. Ambühl: Ueber isomere Dinitrobenzoësäuren und ihren Zusammenhang mit den Phenylendiaminen.

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im letzten Hefte dieser Berichte hat der Eine von uns eine Beobachtung veröffentlicht, welche die Frage nach der Constitution des Dinitrobenzols sehr beeinflusst und die Meta-Stellung desselben wahrscheinlich macht. Während in jenem Falle von einer bestimmten Voraussetzung, der 1, 2, 4 Stellung des Dinitrotoluols [1]), ausgegangen wurde, sind wir jetzt im Stande, durch einen andern Uebergang ohne Zuhülfenahme derartiger Voraussetzungen die Unmöglichkeit der Para-Stellung des Dinitrobenzols nachzuweisen.

Alle Körper, welche zwei identische Seitenketten in der Parastellung besitzen, können bekanntlich keine isomeren Monosubstitutionsprodukte liefern. Wenn es nun gelingt, nachzuweisen, dass das Dinitrobenzol zwei isomere Carboxyl-Substitutionsprodukte zu bilden im Stande ist, d. h. dass es zwei isomere Dinitrobenzoësäuren giebt, die beide bei Abspaltung von CO_2 und Reduction der Nitrogruppen das aus Nitrobenzol entstehende Phenylendiamin geben, so ist damit die Unmöglichkeit der Para-Stellung dieses Phenylendiamins und somit auch des Dinitrobenzols auf's Schärfste nachgewiesen.

Der Eine von uns hat vor Kurzem gezeigt, dass die aus Dinitrotoluol entstehende Dinitrobenzoësäure bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter CO_2-Abspaltung glatt dieses Phenylendiamin liefert.

Theoretische Gesichtspunkte machten es uns wahrscheinlich, dass die altbekannte, aus Dinitrobenzoësäure entstehende und von Voit [2]) und Griess [3]) untersuchte Diamidobenzoësäure die Amido-Gruppen in derselben Stellung enthalte, wie die Säure aus Dinitrotoluol. Es schien uns daher von grosser Wichtigkeit, auch diese durch Abspaltung von CO_2 in Phenylendiamin überzuführen; lieferte auch sie bei 63° schmelzendes Phenylendiamin, so war dies das schwerwiegendste Argument gegen die Para-Stellung des Dinitrobenzols.

Diese Ueberführung ist von Griess [4]) vergeblich versucht worden. Während er aus drei andern Diamidobenzoësäuren mit Leichtigkeit die dazu gehörigen Phenylendiamine erhielt, giebt er an, dass die gewöhnliche Diamidobenzoësäure beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung verkohle. Es ist uns gelungen, durch geringe Abänderung des Verfahrens, indem wir nicht die freie Säure, sondern ihr Barytsalz mit überschüssigem Aetzbaryt destillirten, auch diese Dia-

---

[1]) CH_3 bei 1 angenommen.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 99, 100.
[3]) Daselbst Bd. 154, S. 325.
[4]) Journ. pract. Chem. Bd. V, S. 241.

midobenzoësäure glatt und mit vortrefflicher Ausbeute in Phenylendiamin umzuwandeln.

Phenylendiamin aus Dinitrobenzoësäure.

Dinitrobenzoësäure, vom Schmelzpunkt 202°, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Erkalten der eingedampften salzsauren Lösung krystallisirte die salzsaure Diamidobenzoësäure in zolllangen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwach gefärbt waren und einen lebhaften Metallglanz besassen. Das salzsaure Salz wurde mit überschüssigem Barythydrat zusammengerieben, über schwachem Feuer vom Wasser befreit und aus einer Verbrennungsröhre destillirt. Das zuerst übergehende Wasser wurde getrennt aufgefangen, das später übergehende gelblich gefärbte Oel fractionsweise auf Uhrgläsern gesammelt. Alle Fraktionen erstarrten sofort durch die ganze Masse bei der Berührung mit einem Krystall des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins. Die erstarrte Base schmolz bei 62—63° Bei der Destillation ging sie vollständig zwischen 268—276° über, die destillirte Base erstarrte von selbst beim Reiben mit einem scharfen Glasstabe und zeigte vollkommen mit dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Phenylendiamin identische Eigenschaften. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab:

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{matrix}$.		Gefunden.
Cl	39.23	39.13,

die des Platindoppelsalzes:

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{matrix}PtCl_4$.		Gefunden.
Pt	37.93	37.58.

Nachdem hierbei so glatt Phenylendiamin entstanden war, wiederholten wir auch den Versuch von Griess, die Destillation der Diamidobenzoësäure für sich. Wir können hier die Angaben dieses ausgezeichneten Experimentators vollkommen bestätigen. Zur Isolirung der freien Diamidobenzoësäure wurde das salzsaure Salz in wenig concentrirtem Ammoniak gelöst; auf Zusatz von Essigsäure erstarrte nach einigen Minuten die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei. Die abfiltrirte, ausgewaschene und bei 110° getrocknete Säure wurde der trockenen Destillation unterworfen; es fand hierbei fast vollständige Verkohlung unter Ammoniakentwicklung statt. Der Zusatz von Baryt ist also eine wesentliche Verbesserung der Methode.

Es liefern also zwei durchaus verschiedene Dinitrobenzoësäuren beide das gleiche bei 63° schmelzende Phenylendiamin, und es kann daher nach den heute geltenden theoretischen Anschauungen dieses Phenylendiamin unbedingt nicht der Para-Reihe angehören und somit auch nicht das Dinitrobenzol, aus dem es entsteht.

Hiernach ist die Constitution aller drei Phenylendiamine mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt.

Dass das bei 99° schmelzende Phenylendiamin der Ortho-Reihe angehört, folgt aus den Untersuchungen von Griess und Salkowski in überzeugender Weise, wie Meyer und Wurster [1]) dies hervorgehoben haben; denn es entsteht aus zwei Diamidobenzoësäuren, die sich beide von der nämlichen Metaamidobenzoësäure ableiten, und deren Constitution daher keine andere als die 1, 2, 3 und 1, 3, 4 (Carboxyl an 1) sein kann. Die Unmöglichkeit der Para-Stellung des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins ist soeben nachgewiesen worden; es kann demnach dieselbe bloss dem bei 140° schmelzenden zukommen, während die Meta-Stellung des bei 63° schmelzenden von selbst folgt.

V. Meyer's Laboratorium.

Zürich, den 13. Februar 1874.

---

71. A. P. N. Franchimont: Mittheilungen.

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat.

Soeben kam mir die Jenaische Zeitschrift f. Medicin u. Naturw. des verflossenen Jahres in Händen (die Titel der darin befindlichen chemischen Aufsätze kommen leider nicht in diesen Berichten vor), und sah ich, dass Herr Geuther und seine Schüler sich mit Versuchen beschäftigt haben, welche auch ich, obgleich unter etwas anderen Bedingungen, im Anfang des vorigen Jahres angestellt hatte. Dies veranlasst mich, meine damaligen Notizen hier kurz mitzutheilen.

Frisch dargestelltes Phosphorpentachlorid wurde in von Wasser und Alkohol völlig befreitem Aether vertheilt und nach und nach zu ebenso in Aether vertheiltem alkoholfreien Natriumalkoholat gefügt; der ganze Apparat stand in einem Gemisch von Kochsalz und Eis, und auch die Materialien waren zuvor durch eine Kältemischung abgekühlt. Die Einwirkung war ziemlich heftig; nachdem sie vorüber war, wurde abfiltrirt und der Aether durch Einleiten von trocknem Wasserstoff verjagt. Das entweichende Gas brannte nicht mit grün gesäumter Flamme; aber eine darein gehaltene Perle von Kupferoxyd färbte die Flamme grün. Ich liess dann das Gas durch eine alkoholische Lösung von Silbernitrat streichen, versetzte diese nachher mit Ammoniak, filtrirte vom ausgeschiedenen Silber ab und

---

[1]) Diese Berichte V. 634.

übersättigte mit Salpetersäure; es entstand aber kein Niederschlag von Chlorsilber. Der Aether liess nur einen sehr geringen Rückstand, worin keine Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, während das von der ätherischen Lösung abfiltrirte Salz, nach Lösung in Wasser, stark alkalisch reagirte und Chlor und Phosphorsäure enthielt.

Ueber ein Anhydrid der Citronensäure.

Herr Geuther theilt in der oben angegebenen Zeitschrift die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Citronensäure mit und sagt, dass dabei neben Aconitsäure eine dickflüssige, syrupförmige Säure erhalten wurde, welche aber nur unreine Citronensäure war.

Auch ich hatte eine syrupförmige Säure erhalten, nicht allein beim Erhitzen der Citronensäure mit Salzsäure, sondern auch beim Erhitzen der Citronensäure für sich, und beobachtet, dass diese durch Aufnahme von Wasser sich wieder in Citronensäure verwandelte. Ich hielt sie daher für ein Anhydrid der Citronensäure, vielleicht eine Dicitronensäure; die Analysen führten aber nicht zu dieser Formel, wohl aber liess sich aus ihnen schliessen, dass der Körper noch mit unveränderter Citronensäure verunreinigt war. Es gelang aber nicht, den Körper in reinem Zustande zu bekommen, und ich bestimmte dann die Wassermenge, welche nöthig war, diese Substanz in Citronensäure zurückzuverwandeln. Diese war bei verschiedenen Präparaten verschieden, erreichte aber niemals die vorausgesetzte Quantität, was mich in der Ansicht, es sei eine mit Citronensäure verunreinigte Dicitronensäure, bestärkte.

Auch beobachtete ich, dass die aus ihr erhaltene Citronensäure nicht den Habitus der gewöhnlichen Citronensäure hatte, welche eine Doppelpyramide ist, sondern dass durch ausserordentliche Ausdehnung einzelner Flächen der Habitus prismatisch war.

Zur Darstellung der Malonsäure.

Gelegentlich einer Notiz über die Dibenzyldicarbonsäure theilte ich Versuche mit, welche ich zur Darstellung eines aromatischen Derivats der Malonsäure unternommen hatte, obgleich ohne den gewünschten Erfolg. Den Gegenstand fortsetzend, habe ich nun schon drei Synthesen vom Chlorobenzol und drei von der Phenylessigsäure ausgehend versucht, aber immer vergebens. Ich wollte nun die Malonsäure selbst als Ausgangspunkt nehmen, sie bromiren und dann den Benzolrest einführen.

Eine grosse Schwierigkeit war aber die Darstellung der Malonsäure, denn bekanntlich liefert die Methode von Kolbe und Müller keine grosse Ausbeute. Nach dieser Methode kocht man Aethylmono-

chloracetat mit Kaliumcyanid, in Wasser gelöst, und nachher mit starker Kalilauge. Man muss aber, selbst wenn man statt Wasser Alkohol nimmt, ziemlich lange kochen, um den stechenden Geruch des Monochloressigäthers verschwinden zu machen, und es bildet sich als Nebenprodukt ein sehr intensiv färbender Körper. Ausserdem fand ich noch eine chlorhaltende Säure und Bernsteinsäure. Ich nahm nun einmal statt Chloressigäther Bromessigäther, weil dieser sich leichter und schneller darstellen lässt. Man braucht nur das bekannte Recept zu befolgen und 3 Th. krystallisirte Essigsäure mit 4 Th. Brom in geschlossenen Röhren bis auf 150° Grad zu erhitzen, wozu etwa eine Stunde nöthig ist, dann den Inhalt langsam abzudestilliren, bis das Thermometer im Dampf etwa 200° C. zeigt, wo man die Vorlage wechselt. Es destillirt bei 204° constant eine fast reine, sofort krystallisirende Säure über, und wenn man langsam destillirt hat, ist die Ausbeute nahezu die theoretisch berechnete. Diese mit absolutem Alkohol während einer Stunde im Wasserbade erhitzt, lieferte dann der Aether, welchen ich nach dreimaligem Abwaschen mit Wasser in Alkohol löste (etwa dem 10fachen Volum). Als nun ein Ueberschuss von gepulvertem, reinen Kaliumcyanid zugegeben wurde, trat sofort eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit kam in's Sieden, und nach kurzer Zeit war der Geruch des Monobromessigäthers gänzlich verschwunden und die Flüssigkeit nur sehr wenig gefärbt. Vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt, wurde der Lösung Aetzkali zugefügt, wodurch der Aether sich sogleich verseifte, nun der Alkohol abdestillirt und die wässrige Lösung mit Aetzkali gekocht, solange Ammoniak entwich. Zur Abscheidung und Reindarstellung der Malonsäure habe ich schon viele Wege versucht, und es scheint mir das Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, obgleich die kostspieligste, noch immer die beste Methode. Beim Sättigen mit Essigsäure und Fällen mit Bleiacetat bekommt man ein sehr voluminöses Präcipitat, was Anfangs eine grosse Ausbeute versprach, aber beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder mit verdünnter Schwefelsäure nur wenig eines Gemenges von Malonsäure, Bersteinsäure und einer gebromten Säure lieferte.

Von einiger Wichtigkeit scheint mir die Bildung der Bernsteinsäure, denn auch die Dibenzyldicarbonsäure ist eigentlich eine Diphenylbernsteinsäure, und verläuft also auch hier der Process ganz ähnlich, wie ich es früher bei der Phenylbromessigsäure beobachtete. Dies lässt mich hoffen, unter den Nebenprodukten dieser letzten Reaction vielleicht noch die Phenylmalonsäure aufzufinden. Hiermit bin ich augenblicklich beschäftigt und hoffe nächstens die Resultate mitzutheilen.

Wageningen, 19. Febr. 1874

72. Peter Griess: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylanilin.

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer bereits vor ungefähr 10 Jahren von mir veröffentlichten Abhandlung[1]) habe ich die Angabe gemacht, dass Aethylanilin in salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, sich nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N,NHO_3}_{\text{Salpetersaures Aethylanilin.}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_6H_4N_2,NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Ich habe jetzt gefunden, dass fast immer nur eine verhältnissmässig geringe Menge des Aethylanilins im Sinne dieser Gleichung sich bei dieser Reaction umwandelt, und dass dagegen der grösste Theil desselben in eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O$ übergeführt wird. Ich möchte diese neue Verbindung mit dem Namen Nitrosoäthylanilin bezeichnen, indem ich annehme, dass ihr eine ähnliche Constitution zukommt, wie dem von Geuther und Kreutzhage entdeckten Nitrosodiäthylamin, wie sich aus nachstehenden Formeln ergiebt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\(NO)''\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosoäthylanilin.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\(NO)''\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodiäthylamin.}}$$

Am besten erhält man das Nitrosoäthylanilin auf die Weise, dass man in eine Auflösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure, unter Abkühlung, einen nicht zu starken Strom von salpetriger Säure einleitet. Es tritt dann sofort eine Trübung der Flüssigkeit ein, und bald darauf scheidet sich das gebildete Nitrosoäthylanilin als gelbes Oel am Boden des Gefässes ab. Sobald sich die Quantität desselben nicht mehr vermehrt, muss das Einleiten des Gases zur Verhütung secundärer Zersetzungsprodukte unterbrochen werden. Man trennt nun das Oel von der sauren Flüssigkeit, wäscht es zunächst mit Wasser und darauf mit etwas Kalilauge und reinigt es dann vollständig, indem man es einigemal mit Wasser der Destillation unterwirft.

Fast ebenso leicht, wie auf die angegebene Weise, erhält man das Nitrosoäthylanilin auch durch Vermischen der Lösungen von salzsaurem Aethylanilin und salpetrigsaurem Kalium.

---

[1]) Philos. Transactions III, 1864.

Das Nitrosoäthylanilin ist ein schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser und darin unlöslich ist, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Es hat eine neutrale Reaction und verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen. Auch von gewöhnlicher starker Salzsäure und Salpetersäure wird es gelöst, jedoch erleiden diese Lösungen unter Gasentwicklung alsbald Zersetzung. Versetzt man die salpetersaure Lösung nach einigen Stunden mit Wasser, so wird ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirender neutraler Körper ausgeschieden. Unterwirft man das Nitrosoäthylanilin der Destillation für sich, so geht nur ein geringer Theil unverändert über, während sich der grösste Theil unter Bildung gelber Dämpfe und Hinterlassung von viel Kohle zersetzt. Wird seine alkoholische Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so wird es wieder in Aethylanilin zurückverwandelt.

Ich beabsichtige, auch noch das Nitrosomethylanilin darzustellen.

---

73. Otto N. Witt: Ueber Sebacylsäure.

(Eingegangen am 21. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon vor längerer Zeit begann ich eine Untersuchung der Sebacylsäure, ihrer Umsetzungen und der wenig gekannten unter ihren Salzen. Eine Notiz im zweiten Hefte (S. 130) der diesjährigen „Berichte" belehrt mich, dass gleichzeitig auch E. Neison denselben Gegenstand bearbeitet und veranlasst mich, schon heute einige meiner bisher erzielten Ergebnisse als vorläufige Notiz der deutschen chemischen Gesellschaft mitzutheilen.

1. Während die meisten Salze der Sebacylsäure mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche Niederschläge darstellen, zeigt das Kobaltsalz ein ganz eigenthümliches Verhalten. Bringt man frisch gefälltes Kobaltcarbonat in eine siedende wässerige Lösung von Sebacylsäure, so wird dasselbe unter Kohlensäureentwickelung gelöst. Lässt man die rosenrothe Lösung erkalten, so fällt die überschüssige Sebacylsäure krystallinisch nieder und wird von der Lösung des neu entstandenen Salzes durch Filtration getrennt. Diese Lösung scheidet beim Verdampfen krystallinische Krusten des in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlöslichen Salzes $C_{10}H_{16}O_4Co + 2H_2O$ aus. Bei freiwilligem Verdunsten entsteht dasselbe Salz in rosenrothen, aus mikroskopisch feinen, concentrisch gruppirten Nädelchen bestehenden kugeligen Körnern; dazwischen finden sich Drusen von besser entwickelten durchsichtigen, rubinrothen, prismatischen Krystallen derselben Verbindung.

Bei 120° verliert das Salz den grössten Theil seines Wassers, wobei es sich prachtvoll violett färbt; der letzte Rest des Wassers

entweicht bei etwas höherer Temperatur, wobei indess eine gleichzeitige sehr geringe Zersetzung stattfindet. Man findet daher stets etwas zuviel Wasser. Bei gesteigerter Hitze entweichen stinkende brennbare Gase, das Salz schmilzt und verbrennt unter Zurücklassung von Kobaltoxyd. Die für die Zusammensetzung gefundenen Zahlen sind:

	Theorie.		Versuch.
$C_{10}H_{16}O_4$	200	67.80	—
Co	59	20.00	20,074
$2H_2O$	36	12.20	12.640
	295	100.00	—

Einmal erhielt ich bei raschem Eindampfen der wässrigen Lösung prachtvoll violett gefärbte Krystalle des wasserfreien Salzes

$$C_{10}H_{16}O_4Co.$$

2. Zur Bereitung grösserer Mengen von Sebacylsäure verfährt man nach meiner Erfahrung am besten so, dass man Ricinusöl mit überschüssiger stärkster Natronlauge mischt, das Gemenge einige Stunden bei 40° stehen lässt, den entstandenen harten Kuchen von der geringen Menge ausgeschiedener wässriger Flüssigkeit trennt, zerstampft, rasch trocknet und in einem eisernen Gefäss unter Umrühren erhitzt, solange das Gemisch nach Caprylalkohol riecht, nach dem Verschwinden des Letzteren aber (wobei das Gemisch beginnt sich zu bräunen) sofort in kaltes Wasser ausschüttet. Unterlässt man diese Vorsichtsmassregel oder erhitzt man weiter, so schmilzt das Gemisch unter Entwickelung stinkender, leicht entzündlicher Gase und liefert beim nachherigen Lösen der Schmelze und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure statt der Sebacylsäure viel einer andern braunen, durch Thierkohle nicht entfärbbaren, bei 45—50° schmelzenden, amorphen, in Wasser unlöslichen Säure, deren Zusammensetzung, Salze und Verhalten gegen Reagentien ich eingehend zu prüfen beschäftigt bin. Das Resultat dieser Arbeiten hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Oberlahnstein a./Rh., den 13. Februar 1874.

---

74. F. Wibel: Das Verhalten der Calciumphosphate zu Calciumcarbonat in höherer Temperatur.

(Mittheilungen aus dem Chem. Laboratorium zu Hamburg, III.)

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es sind sehr viele und wichtige Substanzen bekannt, welche wesentlich oder zum Theil aus Gemengen von Calciumphosphaten

und Calciumcarbonat bestehen und zugleich mehr oder minder grosse Mengen von organischen Substanzen, Chlorverbindungen u. s. w. enthalten. Von ihnen seien hier nur die frischen, subfossilen und fossilen Knochen, das Knochenmehl, Koprolithen, gewisse Guanosorten besonders namhaft gemacht. Die Analyse derselben erfolgt nach althergebrachten und zum Theil auch ebenso bewährten Methoden, denen zufolge die erste Operation in der Bestimmung der organischen Substanzen, resp. der fixen Bestandtheile durch scharfes Glühen und Behandlung des Glührestes mit Ammoncarbonat zur Restitution der ausgetriebenen Kohlensäure besteht. Dieser Bestimmungsweise liegt, wie man sieht, die Voraussetzung zu Grunde, dass bei dem Glühen keinerlei andere Umsetzungen statthaben, als die Zerstörung der organischen Substanzen und die Austreibung der Kohlensäure, welche letztere durch das Ammoncarbonat vollständig wieder eingeführt werde, dass somit dieser corrigirte Glühverlust in der That die Menge jener erstgenannten Bestandtheile ausdrücke. Mit anderen Worten lautet diese Voraussetzung dahin, dass zunächst Calciumphosphat und Calciumcarbonat bei Glühhitze keinerlei chemische Wechselwirkung ausüben.

Schon bei meinen früheren Untersuchungen über die Knochen (1869) machte ich die Beobachtung, dass die durch Restitution mit Ammoncarbonat zugeführte Kohlensäuremenge sehr viel geringer ausfällt, als die direkt in der Originalsubstanz gefundene, und in neuerer Zeit hat C. Aeby (Journ. f. prakt. Ch. 1872 u. 73) bei der Analyse eines fossilen Elfenbeins die gleiche Wahrnehmung veröffentlicht. Letzterer entnimmt derselben nun sehr weitgehende Schlussfolgerungen, indem er einerseits nur diejenige Quantität Kohlensäure als ursprünglich an Kalk gebunden annimmt, welche in dem Glührest nach Behandlung mit Ammoncarbonat vorhanden ist, und andererseits alle Analysen (von Knochen u. s. w.) nur nach dieser Anschauung ausführt, wodurch er dann beispielsweise die bisherige Annahme des Knochenphosphates $= Ca_3 P_2 O_8$ für irrig zu erklären und an deren Stelle die Constitution $(Ca_3 P_2 O_8 + \frac{1}{3} CaO) = (3 Ca_3 P_2 O_8 + CaO)$ zu setzen sich gezwungen sieht.

Ohne auf Aeby's Folgerungen an dieser Stelle weiter eingehen zu wollen, bemerke ich nur, dass sie mich veranlassten, meine früheren Versuche über die ja auch von mir beobachtete erwähnte Thatsache wieder aufzunehmen und zum Abschluss zu bringen. Ich ging dabei allerdings von einem ganz anderen Gesichtspunkt aus; denn ich hielt es für das erste Erforderniss, eben jene Voraussetzung über das Verhalten von Calciumphosphat zu Calciumcarbonat auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und da bei der Untersuchung genannter Naturstoffe auf rein analytischem Wege kein Erfolg zu hoffen war, schlug ich den synthetischen ein, indem ich mir Mischungen aus jenen beiden reinen

Salzen in verschiedenen Verhältnissen und ohne oder mit Zusatz organischer Stoffe bereitete.

Das nicht ganz uninteressante Resultat dieser Versuche ist kurz folgendes.

Zu den Mischungen wurden verwandt [1]):

1) $CaHPO_4$, in geglüht. Zustande $Ca_2P_2O_7$ (gef. 56.23 pCt. P_2O_5, ber. 55.91 pCt.).

2) Künstl. Apatit, hergestellt durch Fällen einer heissen $CaCl_2$-Lösung mit ungenügendem Na_2HPO_4 und Glühen des ausgewaschenen Niederschlages. Derselbe enthielt 5.31 pCt. Cl, entspr. $4Ca_3P_2O_8 + CaCl_2$ (ber. 5.26 pCt. Cl).

3) $Ca_3P_2O_8$, von mir selbst vorsichtig bereitet mit 45.35 pCt. P_2O_5 (ber. 45.81 pCt.).

4) $CaCO_3$, präcipitirt, rein und vor dem Vermischen ganz gelinde erhitzt.

5) Caseïn mit 1.74 pCt. Asche (Mittel aus mehreren Bestimmungen).

Die mit besonderer Vorsicht möglichst homogen bereiteten Mischungen, deren CO_2 ja zweifellos als $CaCO_3$ (Kreide) zugegen war, wurden nun schwächer oder stärker bis zum constanten Gewicht geglüht und alsdann mit kohlens. Ammon wieder bis zum constanten Gewicht behandelt. Der Glühverlust dort (CO_2 und organ. Substanz) und die Gewichtszunahme hier (CO_2) fanden ihre Controlle theils in der Berechnung aus den bekannten Mischungsverhältnissen, theils in direkten Kohlensäurebestimmungen mit dem Geissler'schen Apparat, und bezeugte die Uebereinstimmung der Zahlen die Abwesenheit irgend einer unbekannten Fehlerquelle.

Aus allen Versuchen ergab sich nun, dass ein sehr beträchtlicher Theil der Kohlensäure durch das Ammoncarbonat nicht wieder restituirt wird. Die gefundenen Werthe sind:

Mischungsverhältniss.	Nicht restituirte CO_2 in pCt. der Gesammt-CO_2.	
A. $Ca_2P_2O_7$ (geglühtes $CaHPO_4$).		
1) 6 Ph. : 1 Kreide	69.3	sehr stark geglüh
2) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	67.3	
B. Künstl. Apatit $= 4Ca_3P_2O_8 + CaCl_2$.		
3) 91 Ph. : 9 Kr.	37.6	
4) 6 Ph. : 1 Kr.	34.3	
5) 6 Ph. : 1 Kr.	46.5	stark geglüht
6) 6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	39.8	

[1]) Da es bei diesen Versuchen vor Allem darauf ankommt, sich thatsächlich von der Constitution der angewandten Mischungsbestandtheile zu überzeugen, so führe ich die Beleganlysen hier an.

	Mischungsverhältniss.	Nicht restituirte CO_2 in pCt. der Gesammt-CO_2.	
	C. Neutr. Phosphat = $Ca_3 P_2 O_8$.		
7)	6 Ph. : 1 Kr.	37.7	No. 7—11 sehr anhaltend und stark geglüht.
8)	9.3 Ph. : 1 Kr.	32.9	
9)	6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	39.2	
10)	6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	38.6	
11)	6 Ph. : 1 Kr. : 3.6 Caseïn	39.7	

Als Schlussfolgerungen aus diesen Thatsachen gehen nun hervor:

1) Die Calciumpyro- wie orthophosphate, sowie die Apatit-Verbindungen zersetzen sich beim Glühen mit Calciumcarbonat dergestalt, dass ein Theil CaO des letzteren in eine feste Verbindung mit dem Phosphat eintritt und durch Ammoncarbonat nicht zu $CaCO_3$ regenerirt wird.

2) Der Grad dieser Zersetzung ist von der Constitution des Phosphates, von dem Mischungsverhältniss, von der Stärke und Dauer des Glühens und von der Gegenwart organ. Substanzen abhängig, und zwar wird derselbe durch die letzten beiden Momente wesentlich gesteigert.

3) Die Zersetzungsvorgänge beruhen bei dem Calciumpyrophosphat auf dem Streben, in das neutrale Orthophosphat überzugehen, bei den neutralen Orthophosphaten auf der Neigung zur Bildung basischer Salze und bei den apatitähnlichen Phosphaten auf dem Austausch des $CaCl_2$ gegen CaO. Als directe Beweise für diese nicht uninteressanten Neubildungen hebe ich nur folgende an dieser Stelle hervor.

Aus einem stark geglühten Gemische von 6 Theilen des Pyrophosphates ($Ca_2 P_2 O_7$) mit 1 Th. $CaCO_3$ wurde nach vollständigem Auslaugen des CaO mit Wasser ein Phosphat als Rückstand erhalten, welches in Salpetersäure ziemlich schwer löslich war und folgende Zahlen gab:

	Gefunden.	Formel $7CaO, 8P_2O_5 = Ca_7 P_6 O_{22}$.
CaO =	48.01	47.92
P_2O_5 =	51.99	52.08

Offenbar war die Zersetzung nach der Gleichung erfolgt:

$$3Ca_2 P_2 O_7 + CaCO_3 = Ca_7 P_6 O_{22} + CO_2,$$

d. h. ein intermediäres Salz zwischen dem Pyrophosphat und dem neutralen Orthophosphat gebildet. Zweifelsohne wird bei Gegenwart von mehr $CaCO_3$ das letztere entstehen.

Die bei den obigen Versuchen mit dem neutralen Phosphat $Ca_3 P_2 O_8$ gefundenen nahe übereinstimmenden Zahlen für die nicht restituirte CO_2 führen auf die Bildung eines basischen Salzes ($Ca_3 P_2 O_8 + \frac{1}{5}CaO$) = ($5Ca_3 P_2 O_8 + CaO$). Es hat mir zwar bisher nicht gelingen

wollen, ein dem Apatit entsprechendes Salz = ($3 Ca_3 P_2 O_8 + Ca O$), wie es C. Aeby hypothetisch in den Knochen annimmt, synthetisch herzustellen; dass aber bei innigster Durchmengung der Mischungsbestandtheile (Phosphat, Kreide und organ. Substanz), wie sie eben in den Knochen u. s. w. besteht, eine weitergehende Bindung des $Ca O$ aus dem Carbonat sehr wahrscheinlich ist, beweisen gerade bei näherer Prüfung meine Versuche.

Die grosse Neigung des Calciumphosphats zur Bildung basischer Oxysalze erhellt endlich am belehrendsten aus den Versuchen mit dem Apatit. Nicht nur, dass hier $Ca O$ wirklich aufgenommen wird sondern es findet sogar eine Austreibung des $Ca Cl_2$ statt:

$$(4 Ca_3 P_2 O_8 + Ca Cl_2) + Ca CO_3 = (4 Ca_3 P_2 O_8 + Ca O) + Ca Cl_2 + CO_2.$$

Während der künstliche Apatit an kochendes Wasser gar kein Cl abgiebt, lässt sich dasselbe in dem wässrigen Auszug des Glührestes mit Leichtigkeit nachweisen.

4) Gemäss allen diesen Thatsachen steht fest, dass man bei der Analyse solcher Substanzen, welche Calciumphosphate und Carbonate neben organ. Substanzen u. s. w. enthalten, die Menge der letzteren bisher stets falsch bestimmt hat, sobald man den Glühverlust nach Behandlung mit Ammoncarbonat dafür in Rechnung brachte, wie dies ja allgemein üblich ist. Es wird die Menge der organ. Substanzen um so viel zu gross gefunden, als die nicht restituirte Kohlensäure beträgt, und bei den mannichfachen Fehlerquellen, denen jene Bestimmung so wie so unterliegt, ist dieser Umstand gewiss beachtenswerth.

5) Ebenso ist klar, dass man in allen Gemischen von Calciumphosphat mit Carbonat die Bestimmung der Kohlensäure nur in der ungeglühten Originalsubstanz vornehmen darf. In der geglühten Masse wird man selbst nach Behandlung mit Ammoncarbonat viel zu wenig (bis $\frac{2}{3}$) finden.

Die Ansicht Aeby's ist dementsprechend als eine durchaus irrthümliche anzusehen, und sein Grundsatz der Kohlensäurebestimmung in der Asche verwerflich.

Endlich ist nach dem Vorhergehenden zweifellos, dass die sämmtlichen Knochenanalysen Aeby's bezügl. der Kohlensäure, resp. des Calciumcarbonates falsch sind, weil sie eben nach einer unrichtigen Methode ausgeführt wurden. Erst eine vollkommene Umrechnung (des gef. $Ca O$-Ueberschusses zu $Ca CO_3$) wird sie brauchbar machen.

Nicht weniger irrig sind also auch die sämmtlichen Schlussfolgerungen, welche Aeby an das Ergebniss seiner Analysen knüpft. Hinsichtlich des speciell in den Knochen existirenden und daher physiologisch wichtigen Calciumphosphates ergiebt sich vielmehr, dass sich die Knochen ganz so verhalten, wie ein künstliches Gemisch

von neutralem Phosphat ($Ca_3 P_2 O_8$), Kreide ($Ca CO_3$) und organischer Substanz, dass also auch nicht der geringste Grund vorliegt, für die Constitution des Knochenphosphates eine andere Formel aufzustellen, als die bisher allgemein angenommene, nämlich: $Ca_3 P_2 O_8$.

Die mannichfachen an diese meine Versuche sich anschliessenden Fragen und Versuchsreihen werde ich weiter verfolgen und mir spätere Mittheilungen darüber erlauben.

Hamburg, Februar 1874.

---

75. Ernst Brackebusch: Ueber Nitroverbindungen aus der Allylreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Hamburg, IV.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Anknüpfend an die Resultate, welche die Einwirkung von Isotribromhydrin auf Silbernitrit geliefert hat (diese Berichte VI, S. 1289), habe ich weitere Versuche zur Gewinnung von Nitrokörpern mittelst Bromüren angestellt. Es lag nahe, die Existenzfähigkeit des Nitroderivates des einwerthigen $C_3 H_5$, resp. des Propylens $C_3 H_6$ zu erproben. Da die Reaction mit Jodallyl eine zu heftige war [1]), so wurde der Versuch mit Bromallyl angestellt, der auch thatsächlich so erfolgreich ausfiel, dass ich mir, ohne Victor Meyer's ferneren Forschungen vorgreifen zu wollen, eine kurze Mittheilung darüber wohl gestatten darf.

Nitropropylen $C_3 H_5 NO_2$. Bringt man Bromallyl mit Silbernitrit in Berührung, so beginnt sogleich eine kräftige Reaction, die sich schliesslich bis zur Verkohlung steigert, wenn man den Entwicklungskolben unabgekühlt lässt. Nachdem die Einwirkung vorüber, destillirt man ab und gewinnt ein Destillat, welches, wie zu erwarten, aus zwei Schichten besteht und den Geruch von Nitrokörpern besitzt, ungeachtet der an Allylalkohol erinnernden Nebenerscheinungen. Die untere ölige Schicht konnte als das problematische Nitropropylen betrachtet werden. Es zeigte eine gelbliche Farbe und einen Siedepunkt von 96°. Die Analyse gab die entsprechenden Zahlenwerthe.

Natriumnitropropylen $C_3 H_4 Na NO_2$. Hinsichtlich des analogen Verhaltens zu den Nitrokörpern der Fettsäurereihe bestätigten die Versuche mit alkoholischer Natronlauge die Voraussetzungen durchaus. Allerdings stellen sich zufolge der beträchtlichen Löslichkeit des Natriumderivates in Alkohol manche Schwierigkeiten ein,

---

[1]) Victor Meyer und C. Chojnacki diese Berichte V, S. 1037.

namentlich betreffs der Reinigung zur Analyse. Indessen führt die Natriumbestimmung zu sehr guten Zahlen, wenn man das weisse Pulver zuletzt mit einer Mischung von Alkohol und Aether auswäscht.

Kaliumnitropropylen $C_3H_4KNO_2$. Interessanter und ergiebiger ist andererseits die Darstellung eines Kaliumderivates. Bei Zusatz von alkohol. Kalilauge zu Nitropropylen entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Reindarstellung leicht gelingt. Die Analyse führte denn auch zu sehr schönen Resultaten. In diesem Verhalten zu Kalium nähert sich also das Nitropropylen augenscheinlich seinen dreiwerthigen Verwandten.

Gegen Metalllösungen zeigen beide Salze höchst geringe Reactionsfähigkeit; sie verpuffen ebenfalls kaum in der Flamme. Die Einwirkung freien Broms ist weiterem Studium unterworfen.

Allylamin $C_3H_5.NH_2$. Mit Bestimmtheit erwartete man die Ueberführbarkeit des Nitropropylens in das Allylamin. Diese Operation wurde mittels Eisen und Essigsäure ausgeführt, die Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge übergossen und das in Freiheit gesetzte Allylamin mit durchstreichenden Wasserdämpfen überdestillirt. Das charakteristisch riechende Destillat gab nach Neutralisation mit Salzsäure einen Salmiak, dessen Analyse nach mehrmaliger Umkrystallisation richtige Zahlen lieferte. Ebenso übereinstimmende Werthe ergab die Analyse des dargestellten Platin-Doppelsalzes.

Allylnitrit $C_3H_5.NO_2$. Das leichtere Destillat, dessen anfänglich Erwähnung geschah, sollte nicht vergessen werden. Man hatte darin den Salpetrigäther des Allyls zu gewärtigen. Nachdem die Verbrennung zu denselben Zahlen geführt hatte, kam es mir darauf an, die Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, und in der That zersetzte nascirender Wasserstoff das Molekül unter Entwicklung von freiem Ammoniak. Da der Siedepunkt des Aethers bei 85°, also nahe dem der Nitroverbindung, gefunden wurde, so gelang eine Trennung der Isomeren durch fractionirte Destillation schlecht; man thut wohl, hierfür die Unlöslichkeit des Nitropropylens in Wasser zu benutzen.

Durch die beschriebenen Operationen ist die Bildung des Nitropropylens als durchgeführt zu betrachten.

---

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

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XIII. Zur Kenntniss der Harnsäuregruppe.

Nach allen bis jetzt über die Umwandlung der Harnsäure in Allantoïn gemachten Beobachtungen wird angegeben, dass diese Reaction eine complicirte sei, indem aus der Zersetzung mehrerer

Mol. Harnsäure neben einem Mol. Allantoïn gleichzeitig auch Harnstoff und Oxalsäure gebildet werde, und noch neuerdings ist diese Annahme von Hrn. Mulder (vergl. Ann. CLIX, 350) für die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Harnsäure wiederum hervorgehoben worden. — Ich glaube, dass, was dieses letztere Reactiv anbetrifft, die Frage, ob die von Hrn. Mulder vertretene Ansicht die richtige ist, durch den Versuch schwer zu entscheiden sein dürfte; für die Ueberführung der Harnsäure in Allantoïn mittelst übermangansauren Kalis jedoch ist es mir in Gemeinschaft mit Hrn. Emde gelungen, quantitativ nachzuweisen, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$C_5 H_4 N_4 O_3 + H_2 O + O = CO_2 + C_4 H_6 N_4 O_3$$

verläuft. —

Die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harnsäure ist bis jetzt von denjenigen Forschern, welche derselben ihr Augenmerk zuwendeten, noch nicht quantitativ studirt worden: unsere ersten Versuche zielten daher darauf ab, zu bestimmen, wie viel übermangansaures Kali von einem Mol. Harnsäure in alkalischer Lösung in der Kälte zersetzt werde. Eine Reihe von sehr genau übereinstimmenden Titrationen führte uns zu der Thatsache, dass 1 Mol. übermangansaures Kali gerade 3 Mol. Harnsäure in der Kälte oxydirt, dass also auf 1 Mol. Harnsäure genau 1 Atom Sauerstoff kommt. — Wenn man jede Erwärmung vermeidet und möglichst bald, nachdem die Farbe des in hiernach berechneter Menge zugesetzten Chamäleons verschwunden ist, vom Braunstein abfiltrirt und sofort mit Essigsäure übersättigt, so scheidet die farblose, keine Spur von Mangan enthaltende Lösung nach 24stündigem Stehen in der Kälte fast genau die theoretische Menge (etwa 94 pCt.) Allantoïn, wie sie sich nach obiger Gleichung berechnet, aus. Von den sehr zahlreich ausgeführten quantitativen Bestimmungen hebe ich nur die 2 folgenden hervor:

1) Aus 8 Grm. Harnsäure wurden 7.01 Grm. Allantoïn erhalten (berechnet 7.5 Grm.).
2) Aus 4.6 Grm. Harnsäure wurden 4.3 Grm Allantoïn erhalten, eine Menge, die genau der berechneten Menge (4.32 Grm.) entspricht.

Ebenso wurde in einem andern unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln zur Abhaltung der Kohlensäure angestellten Versuch die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt:

Aus 5 Grm. Harnsäure wurden 1.32 Grm. Kohlensäure erhalten, berechnet 1.309 Grm. Kohlensäure.

In der That ist die hier beschriebene Methode unzweifelhaft die beste, einfachste und ausgiebigste Methode zur Darstellung des Allantoïns; nur muss man genau nach obiger Vorschrift verfahren,

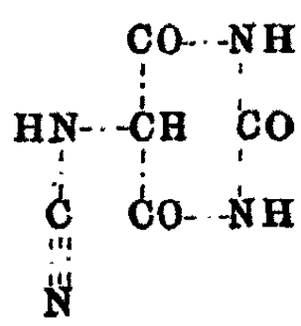
denn es genügt schon, nach dem Eintragen der Chamäleonlösung die alkalische Flüssigkeit einige Stunden stehen zu lassen, um einen beträchtlichen Verlust an Allantoïn herbeizuführen: In diesem Falle wird nämlich, wie wir mit Sicherheit constatiren konnten, durch die Einwirkung des freien Alkalis die von Hrn. Mulder als Allantoïnsäure bezeichnete Verbindung gebildet, über deren wichtigstes Verhalten ich in Bälde Ausführlicheres zu berichten mir vorbehalte. — Ebenso ist jede Erwärmung der das Allantoïn enthaltenden Flüssigkeit vor dem Ansäuern auf das Entschiedenste zu vermeiden: beobachtet man dieses nicht, so bildet sich Oxalsäure, von der sonst bei richtig in der Kälte geleiteter Oxydation keine Spur nachzuweisen ist.

Es kann hiernach wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die in allen früheren Beobachtungen nachgewiesene Oxalsäure erst einer secundären Zersetzung ihren Ursprung verdankte und zwar durch weitergehende Zerlegung des primär gebildeten Allantoïns entstanden war. Nun findet sich allgemein in dieser Beziehung die Angabe, dass das Allantoïn beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak (Hydantoïnsäure?) zerlegt werde, und dafür ist sogar die Gleichung:

$$C_4 H_6 N_4 O_3 + 5(H_2 O) = 2(C_2 H_2 O_4) + 4(N H_3)$$

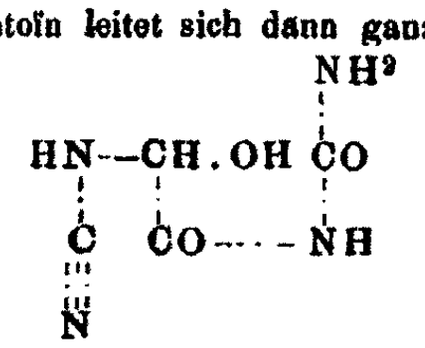
aufgestellt worden. — Wenn man aber bedenkt, dass, wie es oben nachgewiesen wurde, das Allantoïn in directer, ganz naher Beziehung zur Harnsäure stehen muss, da es aus ihr durch Austritt von Kohlenoxyd und Aufnahme von Wasser entsteht, so muss diese Annahme, nach der der ganze Kohlenstoffgehalt des Allantoïns als Oxalsäure auftreten soll, im höchsten Grade gewagt und unwahrscheinlich erscheinen, da aus der Harnsäure, wenn ihre Zersetzung bis zur Oxalsäurebildung getrieben wird, immer nur höchstens $\frac{2}{5}$ ihres Kohlenstoffgehaltes, und auch dann nur durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, in dieser Form abgeschieden wird.

Für die Harnsäure erscheint, was auch in neuerer Zeit dagegen geltend gemacht sein mag (auf einen derartigen Punkt werde ich weiter unten noch zu sprechen kommen) mir die folgende Formel:



diejenige zu sein, welche unsern jetzigen Kenntnissen gegenüber den

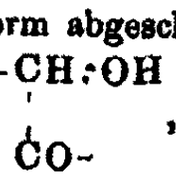
besten und einfachsten Aufschluss für alle bekannten Reactionen leistet; für das Allantoïn leitet sich dann ganz einfach die Structur:



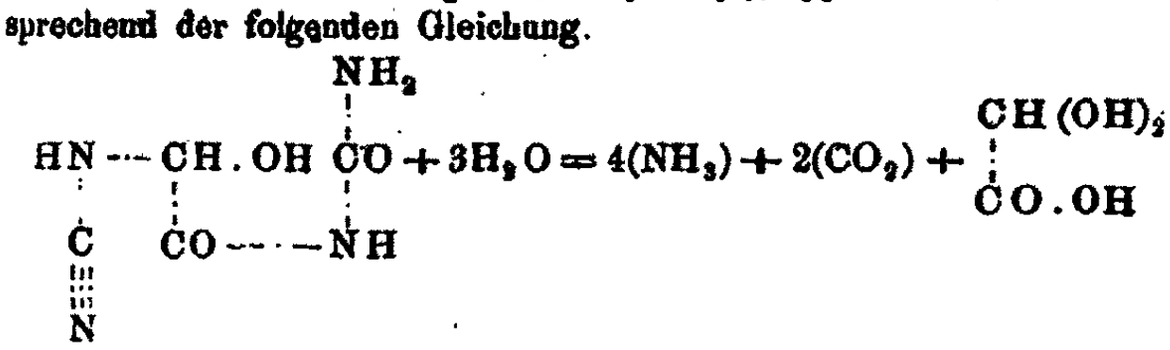
ab, derart, dass für den hier oben geschriebenen CO-Rest in der Harnsäure einerseits eine Hydroxylgruppe an die CH-Gruppe, andererseits ein H-Atom an die NH-Gruppe des Harnstoffrestes getreten ist, und mit dieser Formel lassen sich alle bis jetzt bekannten Eigenschaften und Umsetzungen des Allantoïns auf's Einfachste in Einklang bringen. Erkennt man aber diese Structurformel an, dann ist es nicht einzusehen, wie sämmtlicher Kohlenstoffgehalt des Allantoïns beim Kochen mit Kali in Form von Oxalsäure erhalten werden soll; im Gegentheil ist dann zu vermuthen, dass sowohl das Kohlenstoffatom des Cyanamidrestes, wie das des Harnstoffrestes in Form von Kohlensäure auftreten, und also die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes des Allantoïns als Kohlensäure erhalten werden muss. — Die quantitativen Versuche, die ich in diesem Sinne Hrn. Emde anzustellen veranlasste, haben die Richtigkeit dieser Speculation auf's Genaueste bestätigt, denn:

> Aus 1.97 Grm. Allantoïn wurden beim Kochen mit Kali 1.1140 Grm. Kohlensäure erhalten, während die Berechnung 1.1094 Grm. verlangt. —

Kocht man Allantoïn mit concentrirter Kalilauge, so tritt sofort lebhafte Ammoniakentwicklung ein, und wenn wir auch bis jetzt noch keine quantitativen Bestimmungen der sich entwickelnden Ammoniakmengen ausgeführt haben, so wird es doch wohl kaum in Zweifel zu ziehen sein, dass der ganze Stickstoffgehalt des Allantoïn's in dieser Form abgeschieden wird: dann aber werden an den mittleren Rest



, wenn der Cyanamidrest und der Harnstoffrest in Kohlensäure und Ammoniak übergehen, 2 Hydroxylgruppen treten, und entsprechend der folgenden Gleichung.



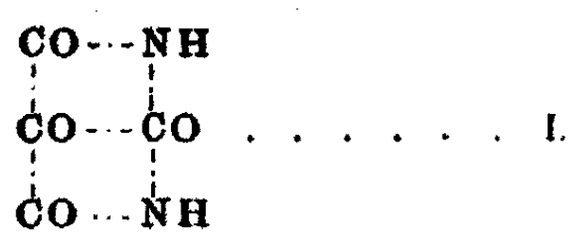
wird zunächst eine Verbindung $\begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, das ist Glyoxylsäure, entstehen müssen. Bekanntlich besteht aber die Glyoxylsäure in alkalischen Lösungen nicht, sondern setzt sich derart um, dass aus 2 Mol 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Glycolsäure gebildet wird, und es war demnach dem logischen Gedankengang vollkommen entsprechend, wenn ich erwartete, aus 2 Mol. Allantoïn 4 Mol. Kohlensäure, 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Glycolsäure, das heisst die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes in Form von Kohlensäure, ein Viertheil in Form von Oxalsäure und ein Viertheil in Form von Glycolsäure zu erhalten. Allein die Ergebnisse unserer Versuche entsprachen diesen Erwartungen nicht; einmal nämlich fanden wir bei den quantitativen Bestimmungen stets mehr Oxalsäure, als diese Speculation erfordert, statt eines Viertheils schien ein Drittheil des Kohlenstoffgehaltes vom zersetzten Allantoïn in dieser Form aufzutreten, und andererseits war es schlechterdings unmöglich, auch nur eine Spur von Glycolsäure aufzufinden. — Endlich nach vielen fruchtlosen Versuchen, die Spaltungsprodukte des Allantoïns sämmtlich nachzuweisen — wir hatten behufs der Oxalsäurebestimmung stets die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und daher nicht daran gedacht, auf diese Säure zu prüfen — gelang es uns, Essigsäure als eins der wesentlichen Zersetzungsprodukte aufzufinden. —

Allantoïn spaltet sich also hiernach derart, dass aus 3 Mol. desselben, — unter Aufnahme von $9H_2O$ — 12 Mol. Ammoniak, 6 Mol. Kohlensäure, 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure entstehen, und es folgt hieraus weiter die ebenso interessante, wie auffallende Thatsache, dass unter diesen Umständen sich die Glyoxylsäure nicht, wie gewöhnlich, zu zwei Mol. in Oxalsäure und Glycolsäure, sondern zu 3 Mol. in 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Essigsäure spaltet, entsprechend der Gleichung:

$$3\left(\begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right) = 2\left(\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right) + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2H_2O.$$

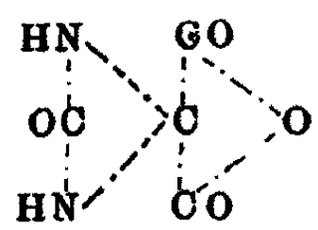
Hr. Emde ist soeben beschäftigt, diese Thatsache durch eine Reihe genauer quantitativer Bestimmungen noch weiter zu bestätigen. —

Mit Zugrundelegung der oben für die Harnsäure gegebenen Structurformel (oder ähnlicher nur unwesentlich davon verschiedener Auffassungen) pflegt man gewöhnlich die Constitution des Alloxans dem folgenden Schema entsprechend aufzufassen:



. . . . . I.

Man leitet dann also die Formel desselben aus der der Harnsäure so ab, dass bei der Oxydation der Cyanamidrest in Form von Harnstoff ausgetreten, dagegen der ursprünglich in der Harnsäure vorhandene Harnstoffrest intact geblieben sei. Ebenso gut *a priori* kann man aber auch den Vorgang umgekehrt auffassen: nämlich sich den in der Harnsäure vorhandenen Harnstoffrest ausgetreten, und den Cyanamidrest durch Aufnahme von Wasser in einen Harnstoffrest übergegangen und als solchen in der Verbindung geblieben denken; dann ergiebt sich für das Alloxan die folgende Formel:

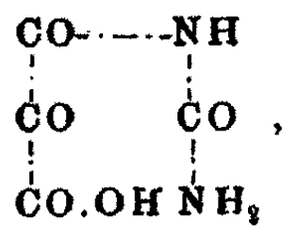


. . . . . II.

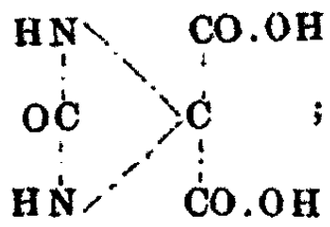
eine Formel, welche den Charakter eines Säureanhydrids einer zweibasischen Säure involvirt. — Ich beabsichtige nicht, alle die Thatsachen, welche mir ganz entschieden zu Gunsten dieser Formel II. zu sprechen scheinen, hier ausführlicher zu erörtern; ich habe eine Reihe von Versuchen in Angriff nehmen lassen, die in dieser Hinsicht weitere Beweise zu liefern versprechen, und ich hoffe daher, in Bälde auf diesen Gegenstand zurückzukommen; nur einige Hauptpunkte möchte ich schon jetzt kurz berühren.

Nach der oben gegebenen Formel erscheint die Harnsäure als eine zweibasische Imidsäure, und die sauren Eigenschaften, wenn ich so sagen darf, der Imidwasserstoffatome sind bedingt durch die benachbarte Stellung der Sauerstoffatome, resp. der (CO)-Gruppen. Wenn diese Ableitung aber für die Harnsäure zugegeben wird, dann folgt mit nothwendiger Consequenz für einen Körper, welchem die Alloxanformel I. zukommen soll, der Schluss, dass er mindestens ebenso stark saure Eigenschaften, wie die Harnsäure, besitzen muss; das Alloxan zeigt aber bekanntlich durchaus nicht den Charakter einer Säure, und mit Formel II. ist das leicht zu erklären.

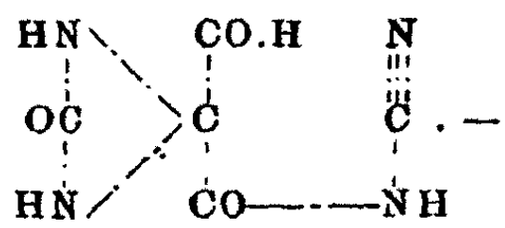
Sodann entsteht aus dem Alloxan bekanntlich durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser die starke, zweibasische Alloxansäure. Nach Formel I. für das Alloxan folgt für sie die Structur:



mit der nicht im Entferntesten eine Erklärung für die zweibasische Natur dieser Säure in Einklang zu bringen ist, während sich aus der Formel II. ganz direct die folgende Constitution, die sofort die zweibasische Natur erkennen lässt, ableitet:

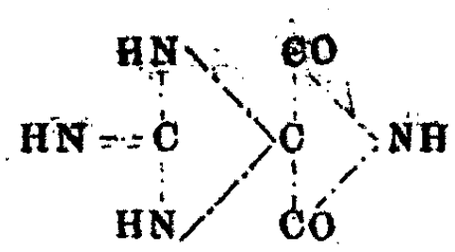


auch die neulich von Hrn. Mulder (diese Ber. VI, 1235) mitgetheilte Beobachtung, dass durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin nicht, wie er erwartet hatte, Harnsäure, sondern eine ihr isomere Verbindung erhalten wird — eine Beobachtung, die ihn zu Zweifeln an der Berechtigung der obigen Harnsäureformel verführt zu haben scheint — findet in dieser Auffassung des Alloxans und damit natürlich auch des Alloxantins ihre einfache Erklärung. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass die Isoharnsäure des Hrn. Mulder eine einbasische Imidsäure ist, etwa von der Formel:



In Betreff der Bildung der Mycomelinsäure aus Alloxan lauten die bekannten Angaben so, als ob beim Kochen von Alloxan mit wässrigem Ammoniak leicht und glatt Mycomelinsäure in der theoretisch sich berechnenden Menge erhalten würde. Nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Emde angestellt habe, ist das jedoch durchaus nicht der Fall: die Menge von Mycomelinsäure, die man selbst nach dem Eindampfen mit überschüssigem Ammoniak erhält, ist eine verhältnissmässig sehr geringe, und unter bestimmten Umständen scheint sich von dieser Säure sogar so gut wie Nichts zu bilden, während ein anderer in Wasser sehr leicht löslicher Körper entsteht, der jedoch äusserst schwierig rein zu erhalten ist, und dessen eingehendere Untersuchung uns soeben beschäftigt. —

Die Mycomelinsäure steht zum Alloxan bekanntlich in der Beziehung, dass sie statt zweier O-Atome 2 mal die Imidgruppe enthält; es ist nicht unwahrscheinlich, dass ihr die Constitution:



zukommt, und dann muss es gelingen, aus ihr Guanidin zu erhalten; auch zur Entscheidung dieser Frage habe ich Versuche anstellen lassen, über deren Resultate ich nächstens berichten zu können hoffe.

XIV. Ueber Thioprussiamsäuren.

Vor einiger Zeit (diese Ber. VI, 727) berichtete ich in einer vorläufigen Notiz über einige schwefelhaltige Verbindungen, welche durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium auf 230 — 250° C. erhalten werden und als intermediäre Zersetzungsprodukte zwischen Sulfoharnstoff und Melam aufzufassen sind. — Seitdem habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Seippel das Studium dieser Körper fortgesetzt, und unsere Untersuchungen sind nun soweit abgeschlossen, dass sie demnächst in ausführlicher Beschreibung im Druck erscheinen werden. — Ich schlage für diese Verbindungen den allgemeinen Namen Thioprussiamsäuren vor, welcher andeuten soll, dass in ihnen, z. Th. durch Amidgruppen gesättigte; Prussian- oder Cyanurgruppen anzunehmen sind, an denen sich ausserdem eine oder mehrere SH-Gruppen gebunden befinden. — Zunächst habe ich die vermuthungsweise in meiner vorläufigen Notiz gegebenen Formeln theilweise zu berichtigen; die von uns untersuchten Verbindungen sind:

1) Dithiodiprussiamsäure: $\begin{matrix} NH_2 \\ (Cy_3) \\ NH_2 \end{matrix} \cdots NH \cdots \begin{matrix} SH \\ (Cy_3) \\ SH \end{matrix}$,

2) Monothiodiprussiamsäure: $\begin{matrix} NH_2 \\ (Cy_3) \\ NH_2 \end{matrix} \cdots NH \cdots \begin{matrix} NH_2 \\ (Cy_3) \\ SH \end{matrix}$,

3) Dithiotriprussiamsäure: $\begin{matrix} NH_2 \\ (Cy_3) \\ NH_2 \end{matrix} \cdots NH \cdots \begin{matrix} NH_2 \\ (Cy_3) \\ \end{matrix} \cdots NH \cdots \begin{matrix} SH \\ (Cy_3) \\ SNH_4 \end{matrix}$

Die erste dieser 3 Verbindungen ist diejenige, welche mit Eisenchlorid keine Reaction giebt, die beiden letzteren dagegen geben damit eine intensive blutrothe Färbung: Von Rhodanverbindungen unterscheiden sie sich, wie schon früher hervorgehoben, dadurch, dass die durch essigsaures Blei in ihren concentrirten Lösungen entstehenden Niederschläge in kochendem Wasser löslich sind. — Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure zerfallen alle drei schon in der Kälte in Melamin und einen (oder mehrere?) neuen schwefelhaltigen Körper, den wir jedoch bis jetzt noch nicht isoliren konnten; diese Reaction der Melaminbildung macht es

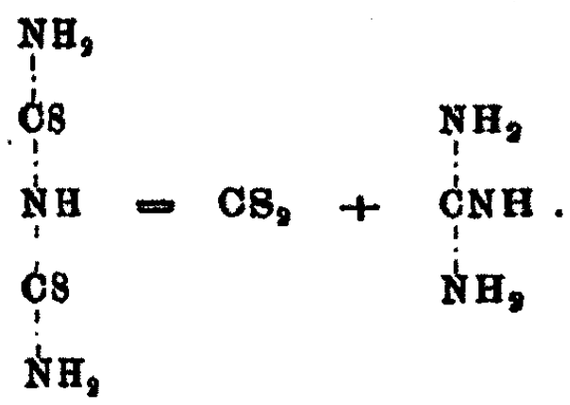
wahrscheinlich, dass in der Dithiodiprussiamsäure (und demnach wohl auch in der Dithiotriprussiamsäure) die beiden Sulfhydrylgruppen an derselben Cyanurgruppe hängen. — Für diese beiden Säuren sollte man dann als schwefelhaltiges Spaltungsprodukt beim Behandeln mit Salzsäure einen Körper:

$$HO.(Cy_3)\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix},$$

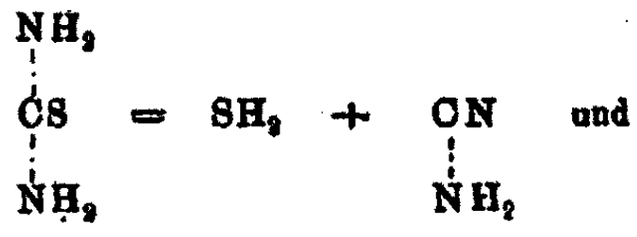
also eine Cyanursäure, in der statt zweior Hydroxyl- zwei Sulfhydrylgruppen enthalten sind, erwarten: in der That erhält man aus diesen Spaltungsprodukten beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung Cyanursäure. —

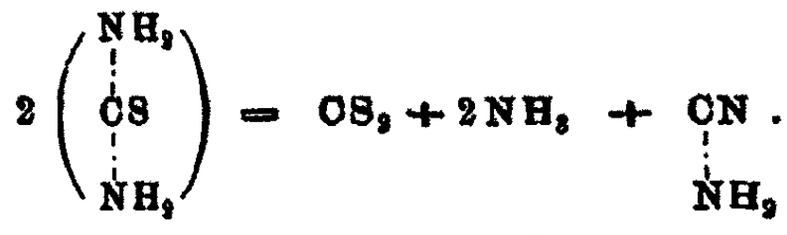
Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (etwa 350—400°) werden alle drei unter Entbindung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und Ammoniak und unter Bildung von Melam zersetzt. —

Was die Entstehung dieser Thioprussiamsäuren anbetrifft, so scheint mir dieselbe auf eine Combination mehrerer verschiedener Zersetzungvorgänge des Schwefelcyanammoniums zurückzuführen zu sein, wie sie sich gerade am günstigsten bei der von mir früher beschriebenen Methode des raschen Erhitzens über freiem Feuer gleichzeitig neben einander vollziehen: damit stimmt wenigstens die von uns oft beobachtete Thatsache überein, dass bei gleichbleibender Wärmezufuhr die Temperatur der Schmelze eine ununterbrochen und in bedeutenden Intervallen differirende ist. — Wenn es auch bis jetzt noch nicht gelungen ist, und ich selbst habe in dieser Hinsicht manchen fruchtlosen Versuch gemacht, die Zersetzung des Sulfoharnstoffs oder des Schwefelcyanammoniums so zu leiten, dass sich, analog dem Zerfall des gewöhnlichen Harnstoffs, Thiocyanursäure neben Ammoniak bildete, so glaube ich doch, dass bei einer bestimmten Temperatur dieser Vorgang eintritt, und wenn auch nur vorübergehend in der ihre Temperatur fortwährend ändernden Schmelze Gruppen von der Zusammensetzung CNSH gebildet werden. Ebensowenig zweifele ich daran, dass unter bestimmten Verhältnissen ein entsprechendes Schwefelderivat bei dem Zersetzungsprozess des Sulfoharnstoffs erzeugt wird, und gerade auf dieses Produkt resp. auf seinen weiteren Zerfall möchte ich die im letzten Hefte dieser Berichte von Hrn. Volhard mitgetheilte Bildung von Guanidin in der Schwefelcyanammoniumschmelze zurückführen, denn, wie die folgende Gleichung erklärt, kann sich Thiobiuret geradeauf in Schwefelkohlenstoff und Guanidin spalten:



Ferner aber denke ich mir auch die beiden folgenden Zersetzungen bei bestimmten Temperaturen in der Schmelze, und zwar dann in überwiegendem Grade, vor sich gehend:





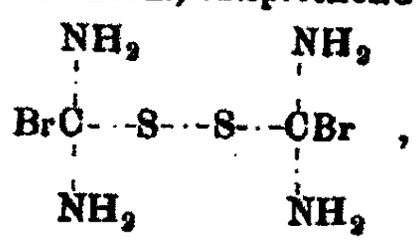
Wie man sieht, würden nach dieser Auffassung unter Umständen gleichzeitig Cyanid- und Thiocyanwasserstoffgruppen auftreten, und von diesen würden nun die entsprechenden Mengen unter Ammoniakentwicklung in ähnlicher Weise zu den Thioprussiamsäuren zusammentretend zu denken sein, wie wir uns durch Zusammentritt von nur Cyanamidgruppen unter Ammoniakentwicklung die Bildung des Melams abzuleiten haben. —

XV. Ueber Sulfoharnstoff.

Da in neuerer Zeit der Sulfoharnstoff, wie es scheint, von verschiedenen Seiten zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gewählt worden ist, so dürfte es angezeigt sein, schon jetzt auf einige neue Derivate desselben aufmerksam zu machen, mit deren Studium ich in Gemeinschaft mit Hrn. Siegfried beschäftigt bin.

Zunächst haben wir durch einfaches Eintragen von Brom in eine concentrirte alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffes ein bromhaltiges Derivat erhalten, dessen Analysen zu der Formel eines einfachgebromten Sulfoharnstoffes oder eines Additionsproduktes von 1 Brom zu einem Sulfoharnstoff führen. — Die Verbindung scheidet sich beim Eintropfen von Brom in die alkoholische Lösung direct in Form eines schweren weissen Krystallpulvers aus; in Aether unlöslich, wird sie von Alkohol ziemlich leicht gelöst, kann aber aus dieser Lösung nicht wieder un-

verändert erhalten werden; schon beim Erwärmen auf 100° C. (und im feuchten Zustand schon bei 75° C.) erleidet sie Zersetzung, indem sich Schwefel ausscheidet. — Von Wasser wird sie sehr leicht gelöst, jedoch unter sofortiger Zersetzung, denn die Lösung enthält sofort grosse Mengen Bromwasserstoff. Wird die wässrige Lösung erwärmt, so beginnt sie sich schnell von sich ausscheidendem Schwefel zu trüben, und durch fortgesetztes Kochen gelingt es, genau die Hälfte des Schwefelgehaltes als Schwefel abzuscheiden: neben Bromwasserstoff ist in der Lösung dann Sulfoharnstoff und ein anderer schwefelfreier Körper enthalten, den wir bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten konnten, der aber wahrscheinlich ein Cyanamidderivat sein dürfte. — Diese Regeneration von Sulfoharnstoff, und zwar gerade der Hälfte der der Bromverbindung zu Grunde liegenden Sulfoharnstoffmenge, lässt sich mit der Annahme, dass wir es mit einem Bromsubstitutionsprodukt zu thun haben möchten, nicht wohl in Einklang bringen; unter der Annahme dagegen, dass ein Bromadditionsprodukt vorläge, würden sich sämmtliche Erscheinungen leicht in der folgenden Weise deuten lassen: das Additionsprodukt wäre entstanden aus 2 Mol. Sulfoharnstoff und 2 Atomen Brom, entsprechend dem folgenden Schema



und die Zersetzung beim Kochen mit Wasser erfolgte nun so, dass ein Schwefelatom als solches austräte, dass die beiden Bromatome sich mit den 2 Wasserstoffatomen einer Amidgruppe verbänden, und so einerseits Sulfoharnstoff regenerirt, andererseits Cyanamid gebildet würde.

Durch Einleiten von Chlorgas in die alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff entsteht ein ganz analoges Derivat, mit dessen Untersuchung wir ebenfalls beschäftigt sind; Jod dagegen scheint nicht in der gleichen Weise auf Sulfoharnstoff einzuwirken. —

Schmilzt man Sulfoharnstoff in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl in eine Röhre ein und erhitzt diese einige Stunden im Wasserbade, so ist das Bromäthyl vollständig verschwunden, und beim Eindunsten der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt eine leicht lösliche, schwierig krystallisirt zu erhaltende Masse, die, wie die Analysen ergeben, durch directe Vereinigung von 1 Molekül Sulfoharnstoff und 1 Molekül Bromäthyl entstanden ist. — Bromwasserstoffsaurer Aethylsulfoharnstoff, wie wir anfangs vermuthet hatten, ist dieser Körper jedoch nicht, denn durch Zersetzen mit Basen erhält man daraus keinen Aethylsulfoharnstoff; sondern, sobald man die Verbindung mit Kalilauge übergiesst und nur ganz gelinde erwärmt, erfolgt tiefere Zersetzung,

denn es entwickelt sich ein furchtbarer, an Aethylsulfhydrat entfernt erinnernder Geruch — diese gasförmige Schwefelverbindung wird auch durch Zusatz von Ammoniak zu der Bromäthylsulfoharnstoffverbindung entwickelt; in Quecksilberchloridlösung geleitet, erzeugt sie einen schweren weissen Niederschlag, der jedoch nicht die Eigenschaften des gewöhnlichen Aethylmercaptids zeigt. —

Wir beabsichtigen, im Anschluss an diese Untersuchungen auch die Einwirkung von Säurechloriden, Säureanhydriden u. s. w. auf Sulfoharnstoff zu studiren.

Freiburg i. B., 20. Februar 1874.

---

77. E. Baumann: Weitere Beiträge zur Bildung der Methylhydantoïnsäure.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hoppe-Seyler und ich beschrieben vor Kurzem die Bildung der von Schulzen nach Sarkosinfütterung erhaltenen Methylhydantoïnsäure bei der Einwirkung von Sarkosin auf eine Lösung äquivalenter Mengen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bei Bluttemperatur. Um aber einerseits aus der Synthese dieses Körpers, andererseits seiner von Schulzen beobachteten Entstehung im Thierkörper bestimmte Schlüsse auf die Bildungsweise des Harnstoffs in demselben machen zu können, war es, wie in der erwähnten Mittheilung angedeutet wurde, nothwendig, festzustellen, ob die Bildung der Methylhydantoïnsäure im Organismus nicht aus schon fertig gebildetem Harnstoff stattfinden könne. Die in dieser Richtung anzustellenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Sarkosin und Harnstoff in einer 2procentigen Lösung von doppeltkohlensaurem Natron 2 Tage lang einer Temperatur von ca. 40° ausgesetzt wurden; in derselben Weise wurde Sarkosin mit Harnstoff in 1procentiger Lösung von kohlensaurem Natron zusammengebracht; aber in beiden Fällen konnte weder eine Zersetzung des Harnstoffs, noch Bildung von Methylhydantoïnsäure beobachtet werden. Die Prüfung auf die Gegenwart letzterer geschah in beiden Fällen auf dieselbe Weise: die Flüssigkeiten wurden mit Schwefelsäure schwach übersättigt und mit Aetheralkohol ausgezogen; diese Auszüge würden nach dem Abdestilliren des Aethers mit Barytwasser versetzt und nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure im Wasserbade auf ein kleines Volumen verdunstet. In beiden Fällen waren nur Spuren von Baryt in Lösung geblieben, Methylhydantoïnsäure war somit in den Flüssigkeiten nicht enthalten. Zum Ueberflusse wurde derselbe Versuch mit Glycocoll wiederholt; aber auch aus diesem wurde unter Anwendung

obiger Verhältnisse keine Hydantoïnsäure gebildet. Nach diesen Versuchen schien es mit hinreichender Sicherheit erwiesen, dass die Methylhydantoïnsäure nach Einführung von Sarkosin in den Organismus nicht durch Einwirkung von fertig gebildetem Harnstoff auf dasselbe entstehen konnte.

Während aber Schulzen annahm, die Entstehung des Harnstoffs und der Methylhydantoïnsäure geschähe im Organismus bei Zusammentreffen der Carbaminsäuregruppe das einemal mit Ammoniak, das anderemal mit Sarkosin, haben Hoppe-Seyler und ich die Annahme, dass diese Körper durch Anlagerung des Cyansäurerestes an Ammoniak, beziehungsw. Sarkosin gebildet werden, wahrscheinlich gemacht. Es war daher in dieser Richtung noch von Wichtigkeit, das Verhalten der Carbaminsäure gegen Sarkosin zu prüfen. Die zu dem Zwecke unternommenen Versuche wurden an Glycocoll ausgeführt, da dasselbe bei allen früheren synthetischen Versuchen sich vollkommen gleich dem Sarkosin verhielt und ausserdem die zu erwartende Hydantoïnsäure den Vortheil grosser Beständigkeit und damit eine sicherere Garantie für die Richtigkeit der Resultate bot, als das Sarkosin. In concentrirtem wässrigem Ammoniak wurde Glycocoll gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit ein Kohlensäurestrom eingeleitet. Die im Wasserbade verdunstete Flüssigkeit wurde mit Barytwasser übersättigt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erwärmt; nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch CO_2 wurde die auf ein kleines Volumen verdunstete Lösung mit Schwefelsäure versetzt: es entstand nur eine schwache Trübung; Hydantoïnsäure hatte sich also nicht gebildet. Noch günstigere Bedingungen für die Bildung derselben im Sinne der Ansicht von Schulzen schien folgendes Verfahren zu bieten. Trockenes salzsaures Glycocoll wurde in einen geräumigen Kolben gebracht und durch Einleiten von trockenem Kohlensäure- und Ammoniakgas in demselben carbaminsaures Ammoniak erzeugt; nachdem sich eine genügende Menge von Letzterem gebildet hatte, wurde der Kolbeninhalt mit absolutem Alkohol einige Zeit gekocht, hierauf zur Trockene verdunstet; aber auch in diesem Falle hatte sich keine Hydantoïnsäure gebildet.

Diese Versuche zeigen, dass die Carbaminsäure, wenn sie mit Sarkosin oder Glycocoll zusammenkommt, in der That nicht geneigt ist, sich mit Letzterem unter Wasserabspaltung zu vereinigen, und sprechen indirekt für die Ansicht, dass die Entstehung des Harnstoffs oder der Methylhydantoïnsäure im Organismus mit Wahrscheinlichkeit durch directe Anlagerung des Cyansäurerestes an Ammoniak, bez. Sarkosin zu erklären sei.

E. Salkowski hat kürzlich ebenfalls die Methylhydantoïnsäure dargestellt und untersucht; seine Angaben stimmen im Wesentlichen mit den von Hoppe-Seyler und mir gemachten überein. Sal-

kowski fand hierbei den Schmelzpunkt von wiederholt umkrystallisirtem Methylhydantoïn um ca. 11° höher, als Neubauer und wir angaben. Eine kleine noch zu Gebote stehende Menge von Methylhydantoïn, welches bei 145—146° schmolz, zeigte in der That nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 151—152°. Leider konnte dasselbe, da die Menge zu gering war, nicht weiter fortgesetzt werden; es scheint aber danach der von Salkowski angegebene Schmelzpunkt der richtigere zu sein.

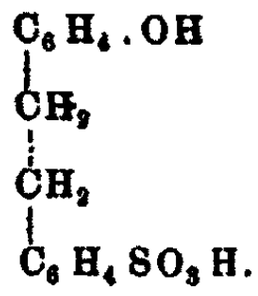
---

78. R. Kade: Ueber die Spaltung der Dibenzyldisulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Verfolg meiner Arbeit über die Substitutionsprodukte des Dibenzyls habe ich nachträglich den Aethyläther und eine Anzahl von Salzen dargestellt und analysirt, sowie vornehmlich die Produkte der Kalischmelze untersucht.

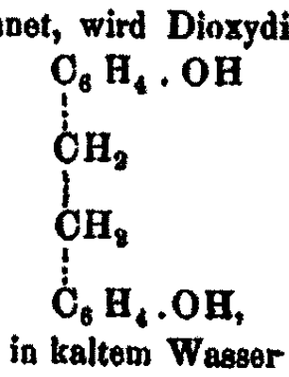
Wird dibenzyldisulfosaures Kali bei niedriger Temperatur kürzere Zeit mit Kali geschmolzen, so bildet sich Oxydibenzylsulfosäure:



Weisse, feine, blättchenartige Gebilde, welche in heissem Wasser leichter, fast unlöslich in kaltem sind.

	Gefunden.	Berechnet.		Gefunden	Berechnet.
H	6.0	5.03	C	60.0	60.4.

In einem zweiten Stadium der Schmelze, welches bei Anwendung einer hohen Temperatur eintritt und sich durch das Auftreten ölartiger, brauner Streifen kennzeichnet, wird Dioxydibenzyl gewonnen:



welches weisse, glänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem ziemlich leicht lösliche Blättchen bildet:

	Gefunden.	Berechnet.		Gefunden.	Berechnet.
H	7.08	6.54	C	78.80	78.55.

Mit diesem Dioxydibenzyl wird gleichzeitig eine bei 210° schmelzende Säure erhalten, welche sich in allen Reactionen und bei der Analyse als identisch mit Paraoxybenzoësäure erweist. Diese Säure ist neben etwas Phenol und Spuren von Benzoësäure das einzige Endprodukt der Reaction. Hieraus geht hervor, dass die SO_3H-Gruppe beim Eintritt in das Dibenzyl denjenigen H ersetzt, welcher in der Parastellung zur Gruppe CH_2 steht.

Diese Thatsachen stehen im guten Einklang mit den von Schulz an den Substitutionsprodukten des Diphenyls nachgewiesenen Stellungen.

Das Dioxydibenzyl, welches gleichzeitig mit der Paraoxybenzoësäure entsteht, wird auf nachstehende Weise von dieser getrennt. Man versetzt die in Wasser gelöste Kalischmelze mit Salzsäure, wodurch die Dioxyverbindung ausgeschieden wird, während die Säure in Lösung bleibt. Nach dem Filtriren nimmt Aether aus dem Filtrat die Säure auf. Dies Dioxydibenzyl war selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser nicht genügend rein darstellbar, wohl aber durch vorsichtiges Sublimiren, wobei es in feinen, weissen Nadeln oder federartigen Gebilden erhalten wird. Schmelzpunkt 185°. Die Paraoxybenzoësäure wird rein erhalten durch Behandeln mit Wasserdämpfen, zur Entfernung des Phenols, und späteres Kochen der rohen Säure mit einem Ueberschuss kohlensauren Kupferoxydes. Nach dem Auskochen des entstehenden fast unlöslichen Kupfersalzes mit Wasser, wird auf bekannte Weise aus diesem die reine Säure erhalten.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

79. C. Liebermann und Aug. Dittler: Ueber isomere Nitroacetnaphtalide.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Abhandlung[1]) hatten wir versucht, mit Zugrundelegung der Erlenmeyer-Gräbe'schen Naphtalinformel Schlüsse über die Constitution der mit α und β bezeichneten isomeren Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins zu ziehen. Wir hatten damals nachgewiesen, dass im Nitronaphtylamin (Schmelzp. 191°, aus Acetnaphtalid durch Nitroacetnaphtalid)

1) die Amidgruppe die α-Stellung einnimmt, von der Darstellung aus Naphtylamin her,
2) die Nitrogruppe ebenfalls in der α-Stellung steht,
3) beide Substituenten in demselben Benzolkern und

[1]) Diese Berichte VI, 945.

4) in der gegenseitigen Stellung der Sauerstoffatome im Naphtochinon

sich befinden.

Diese Thatsachen zeigen, dass den Sauerstoffatomen des Naphtochinons wenigstens (ob der anderen Chinone, ist eine andere Frage) die Stellung 1 : 3, welche beim Naphtalin stets ein α- und ein β-Wasserstoffatom bezeichnet, nicht zukommen kann. Je nachdem man nun den Chinonsauerstoffen die Stellung 1 : 2 oder 1 : 4 zuschreibt, gelangt man zu bestimmten Auffassungen der Constitution beider isomerer Reihen von Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins.

Es liegt jedoch keineswegs in unserer Absicht, hier die vielventilirte Frage der Chinonstellung anzuregen. Bei Inangriffnahme unserer Arbeit gingen wir auch hauptsächlich von der Ansicht aus, dass, wie sich auch später die Chinonstellungsfrage entscheiden möchte, unsere Resultate ein weiteren Betrachtungen nützliches Material liefern könnten — unter der einen Bedingung, dass das zur Untersuchung benutzte Ausgangsprodukt, das Nitronaphtylamin 191°, frei von Isomeren ist, und die Reactionen wenigstens annähernd glatt verlaufen.

Im Bewusstsein dieser Bedingungen hatten wir damals schon Versuche über die Einheitlichkeit unseres Materials angestellt. Diejenige des Acetnaphtalids ergiebt sich daraus, dass ungefähr ein Kilo des rohen Acetnaphtalids successive mit Wasser, in dem es schwer löslich ist, ausgekocht, beim Erkalten die Verbindung immer in denselben characteristischen Formen und von demselben Schmelzpunkt liefert.

Von dem Nitroacetnaphtalid hatten wir zunächst nur die Hauptmenge verarbeitet, welche sich bei Anwendung möglichst concentrirter Lösungen von Acetnaphtalid in Eisessig und Zusatz der berechneten Menge rauchender Salpetersäure freiwillig und gut krystallisirt beim Erkalten ausscheidet. Zur Feststellung ihrer Einheitlichkeit hatten wir eine grössere Quantität dieser Substanz hintereinander mit unzureichenden Mengen Alkohols bis zur endlichen Lösung ausgekocht und so in der Kälte acht getrennte Krystallanschüsse und acht Lösungen erhalten, welche letzteren abgedampft wurden. Alle Fractionen bestanden aus gelben Nadeln und zeigten einen Schmelzpunkt, der in maximo von 170—172° variirte, angegeben 171°.

Dennoch besteht, wie wir gleich zeigen werden, diese Substanz aus zwei Isomeren.

Trotzdem ist das Nitronaphtylamin 191°, das uns als Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen gedient hatte, eine einheitliche Verbindung. Wir gaben in der erwähnten Abhandlung Seite 947 an, dass wir dieses Nitronaphtylamin durch einstündiges Kochen des Nitroacetnaphtalids mit alkoholischem Kali dargestellt hatten. Ferner heisst es: „Hier geht unter Ammoniakentwicklung ein Theil der Sub-

stanz in Nitronaphtol über." Es wird nun einerseits dasjenige Nitroacetnaphtalid, welches das isomere Nitronaphtylamin liefern würde, zum Theil zuerst weiter zu Nitronaphtol zersetzt und dadurch fortgeschafft; andererseits ist dieses isomere Nitronaphtylamin in Lösungsmitteln viel leichter löslich und blieb daher in den Mutterlaugen, aus welchen unser bei 191° schmelzendes Nitronaphtylamin auskrystallisirt war.

Daher bleiben die früher von uns angegebenen Thatsachen und daraus gezogenen Schlüsse vollständig bestehen. Zu grösserer Vorsicht haben wir übrigens unsere früheren Versuche mehrmals wiederholt und sind zu genau denselben Resultaten wie damals gelangt.

Die beiden isomeren Nitroacetnaphtalide sind durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren kaum von einander zu trennen; der Versuch wurde sowohl mit einzelnen, als mit hunderten von Grammen, ebenso mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Sie unterscheiden sich von einander nur dadurch, dass bei langsamem Auskrystallisiren die eine Modification in citrongelben, derberen, säulenartigen, die andere in helleren, nadelartigen Formen auftritt. Die derberen Krystalle sind in Alkohol und Eisessig etwas schwerer löslich, als die Nadeln, doch enthalten unter der Lupe völlig rein erscheinende derbere Krystalle noch von der nadelförmigen Verbindung und umgekehrt. Beide Isomere besitzen den Schmelzpunkt 171°. Nur so gelang schliesslich eine wenigstens annähernde Trennung beider, dass man die durch langsames Krystallisiren erhaltenen Anschüsse einem Schlämmprocess unterwarf, wobei die derberen Krystalle zurückbleiben.

Beide Isomere verhalten sich darin gleich, dass sie mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis kurze Zeit bis zur beginnenden Ammoniakentwicklung schwach gekocht, ein Nitronaphtylamin, und mit Natronlauge anhaltend gekocht, ein Nitronaphtol liefern.

Die beiden isomeren Nitronaphtylamine $C_{10}H_6\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}$ bilden orangegelbe Nadeln und unterscheiden sich in ihrem Aeusseren nur wenig. Das aus dem nadelförmigen Nitroacetnaphtalid (wir wollen diese Reihe α nennen) ist unsere früher beschriebene Verbindung. Es schmilzt constant bei 191° und ist schwerer löslich, als das aus dem derben Nitroacetnaphtalid erhaltene. Es bildet sich stets in vorwiegender Menge.

β-Nitronaphtylamin schmilzt bei ca. 158 bis 159°, doch haben wir es bisher nicht absolut rein darstellen können.

Dagegen eignen sich die beiden Nitronaphtole sehr gut zur Erkennung der Isomerie; wir haben daher diese, wie ihre Reductionsprodukte in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und damit zugleich neue Anhaltspunkte dafür gewonnen, dass unser Nitronaphtyl-

amin 191°, und mit ihm die α-Reihe, in die Naphtochinonreihe, das andere aber nicht in dieselbe gehört.

α-Nitronaphtol $\left(\alpha C_{10} H_6 \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix}\right)$ ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in citrongelben haarförmigen Nadeln, die nach dem Trocknen vollständig in einander verfilzt erscheinen. Am besten versetzt man, um es umzukrystallisiren, kochende alkoholische Lösungen mit Wasser bis zur Trübung und lässt dann langsam ausfallen. Der Schmelzpunkt 164°, sowie die übrigen Eigenschaften stimmen genau mit den Angaben von Andreoni u. Biedermann[1]) überein.

β-Nitronaphtol $\left(\beta C_{10} H_6 \begin{matrix} NO_2 \\ OH \end{matrix}\right)$ ist in Alkohol viel schwerer löslich; ein Gemisch beider Nitronaphtole lässt sich auf diese Art leicht trennen. Es krystallisirt in isolirten, viel dickeren Nadeln, als das vorhergehende. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128°. Sein rothes Baryt- und Natronsalz sind in Wasser viel schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der α-Verbindung.

Beide Nitronaphtole werden durch Kochen mit Zinn und Salzsäure und Befreien der Lösung von Zinn durch Schwefelwasserstoff in salzsaure Amidonaphtole übergeführt.

Salzsaures α-Amidonaphtol $\alpha C_{10} H_6 \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} . HCl$ krystallisirt beim Versetzen der wässerigen Lösung mit starker Salzsäure in weissen Nadeln oder sehr langgestreckten Blättchen. Durch Alkalien wird eine gelbe, vorübergehend schmutzig graugrüne Lösung erhalten. Eisenchlorid färbt es rothgelb; dann fallen lange, gelbliche Nadeln; beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich reichlich Naphtochinon. Bromwasser gibt einen Niederschlag langer, haarfeiner Nadeln, beim Kochen Naphtochinon. Chlorkalk giebt dieselbe Reaction, welche mit der Bildung von Azonaphtolen zusammenhängt und ganz analog der in jüngster Zeit von Schmitt und Bennewitz am Amidophenol[2]) beobachteten ist.

Leitet man durch in Salpetersäure suspendirtes salzsaures Amidonaphtol salpetrige Säure, so geht fast Alles in Lösung, und diese liefert, mit Wasser gekocht, fast quantitativ Naphtochinon. Alle diese Reactionen zeigen die Zusammengehörigkeit der α-Reihe mit dem Naphtochinon.

Salzsaures β-Amidonaphtol $\beta C_{10} H_6 \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} . HCl$ krystallisirt aus wässerigen mit Salzsäure versetzten Lösungen in weissen breiteren Blättchen. Es ist in Wasser und Salzsäure schwerer lös-

---

[1]) Diese Berichte VI, 342.
[2]) Journ. für pract. Chemie. Neue Folge Bd. VIII, S. 1.

lich, als die α-Verbindung. Seine wässrige, mit Alkali versetzte Lösung färbt sich schön und dauernd grasgrün; aus concentrirteren Lösungen fallen blaugrüne Häute, die sich in Alkohol mit grüner Farbe lösen. Gegen Eisenchlorid, Bromwasser und Chlorkalk verhält es sich in der Kälte der vorigen Verbindung sehr ähnlich, dagegen liefert es beim Erwärmen in diesen sämmtlichen Reactionen keine Spur des Chinons. Salpetrige Säure wandelt es grossentheils in eine harzige Verbindung um; beim Kochen mit Wasser entsteht kein Naphtochinon. Die β-Reihe geht also nicht in Naphtochinon über.

Pikrinsaures β Amidonaphtol

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}.C_6H_2(NO_2)_3.OH.$$

Gelbes schwerlösliches Krystallpulver von obiger Zusammensetzung.

Bei der ausgesprochenen Verschiedenheit der beiden Nitronaphtole schien es wünschenswerth, festzustellen, ob mit einem und mit welchem derselben das bereits bekannte Nitronaphtol identisch ist, welches nach Dusart's Methode aus Nitronaphtalin und Natronkalk entsteht, und für welches Darmstädter und Nathan[1]) den Schmelzpunkt 151—152° angeben[2]). (Sein Natronsalz wurde bekanntlich zur Zeit von der Firma Behrend und Schrader in Schönefeld unter dem Namen Campobellogelb als gelber Farbstoff in den Handel gebracht.) Dies festzustellen war desshalb interessant, weil seiner Entstehungsweise nach dieses Nitronaphtol mit unserem α-Nitronaphtol identisch sein musste, da es wie dieses die Nitrogruppe in der α-Stellung (von der Darstellung aus Nitronaphtalin her) ebenso die Hydroxylgruppe in der α-Stellung (bei weiterem Nitriren geht es in ein auch direkt aus α-Naphtol darstellbares Binitronaphtol über) und beide Gruppen in demselben Kern enthält[3]).

Eine gütigst von Dr. Behrend zur Verfügung gestellte Probe von Campobellogelb wurde mit Salzsäure zur Abscheidung des Nitronaphtols versetzt. Dieses erwies sich sich noch als unrein; beim Umkrystallisiren hinterblieben harzige Rückstände, von denen abfiltrirt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde die Hauptmenge rein erhalten; die feinen, gelben Nadeln schmolzen bei 164°; überhaupt war die Substanz, welche wir ausserdem in salzsaures Amidonaphtol und dann in Naphtochinon übergeführt haben, mit unserem α-Nitronaphtol vollkommen identisch[4]).

---

[1]) Diese Berichte III, 941.

[2]) Zur Schmelzpunktbestimmung der Nitronaphtole und Nitronaphtylamine dürfen nur wirklich auskrystallisirte, nicht etwa mit Wasser gefällte und getrocknete Substanzen verwendet werden, da sonst ein Zusammenbacken schon unterhalb des Schmelzpunktes eintritt, und letzterer sich unentschieden über eine grosse Zahl von Temperaturgraden erstreckt.

[3]) Diese Berichte III, 945.

[4]) Die fabrikmässige Darstellung dieses schönen gelben Farbstoffs nach Du-

Da es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich erschien, dass auch im β-Nitronaphtylamin und -naphtol die Nitrogruppe in demselben Kern mit der Amid-, resp. Hydroxylgruppe sich befinde, so haben wir versucht, auch aus dem β-Nitronaphtylamin, wie früher aus der α-Verbindung, das zu Grunde liegende Nitronaphtalin darzustellen, in der Hoffnung, so ein dem bekannten isomeres Nitronaphtalin zu erhalten. Der Versuch wurde ganz wie früher[1]) angestellt.

Es gingen nur sehr geringe Mengen einer Diazoverbindung in Lösung, welche nach dem Kochen mit Alkohol gewöhnliches Nitronaphtalin (Schmelzp. 58°) ergab. Die Hauptmenge war beim Einleiten der salpetrigen Säure unlöslich zurückgeblieben und wurde durch Filtriren von der Lösung getrennt. Sie bildet, aus Alkohol krystallisirt, hellgelbe, bei 199° schmelzende Nadeln einer Azoverbindung, welcher die Formel $[C_{10}H_6(NO_2)]_2 . N_2 . O$ zuzukommen scheint, und die beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung β-Nitronaphtol liefert. Auf die kleine Menge gewöhnlichen Nitronaphtalins kann hier kein grosses Gewicht gelegt werden, da, wie oben angegeben, das β-Nitronaphtylamin nicht ganz frei von der α-Verbindung erhalten worden war. Bei einem in grossem Massstabe unternommenen Versuch wurde darauf das rohe Gemisch aller isomeren Nitronaphtylamine mit salpetriger Säure behandelt. Auch hier trat die bei 199° schmelzende, sowie die früher[2]) beschriebene, rothe Substanz

$$[C_{10}H_6 . (NO_2)]_2 . N_2 . NH,$$

wenn auch in untergeordneter Menge, auf; das Filtrat lieferte aber nun sehr grosse Mengen Nitronaphtalin. Dasselbe erwies sich beim fraktionirten Krystallisiren durchweg als gewöhnliches, bei 58° schmelzendes Nitronaphtalin; nur zur Untersuchung völlig unzureichende Spuren eines öligen Nebenproduktes wurden dabei beobachtet. Das Nitronaphtalin wurde zu weiterer Identificirung in Naphtylamin verwandelt, welches bei 49.5° (angegeben 50°) schmolz, Geruch und Krystallform des Naphtylamins besass und ein Acetnaphtalid vom Schmelzp. 158° lieferte. Ein isomeres Nitronaphtalin war also nicht vorhanden.

Die oben von uns beschriebenen Nitroacetnaphtalide scheiden sich, wie vorhin erwähnt, bei Behandlung des Acetnaphtalids mit Salpetersäure in Eisessig freiwillig aus letzterem ab. Fällt man die essigsaure Mutterlauge mit Wasser, so erhält man ein weiteres, drittes isomeres Nitroacetnaphtalid. Dasselbe kann in langen Nadeln krystallisirt erhalten werden und schmilzt bei 189°. In seinen Reactionen verhält es sich den beiden früher genannten vollkommen analog; mit

---

sart's Methode ist zu geringer Ausbeute wegen aufgegeben worden. Sollte sich die Bildung aus dem Acetnaphtalid, die ziemlich glatt verläuft, nicht auch technisch verwenden lassen?

[1]) Diese Berichte VI, 948.

[2]) Diese Berichte VI, 947.

alkoholischem Kali giebt es bei 191° schmelzendes Nitronaphtylamin, das beim anhaltenden Kochen mit Natronlauge unter Ammoniakentwicklung in Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° übergeht. Die beiden letzten Verbindungen sind identisch mit den entsprechenden, vorhin genannten α-Verbindungen, deren oben beschriebene Umwandlungen sämmtlich auch mit ihnen ausgeführt worden sind. Wir haben uns überdies durch mühsame fractionirte Krystallisationen überzeugt, dass thatsächlich nur die gewöhnlichen Verbindungen der α-Reihe aus der Zersetzung des Nitroacetnaphtalids 189° hervorgehen. Offenbar müsste alsdann das bei 189° schmelzende Nitroacetnaphtalid unserer heutigen Anschauung nach ebenfalls identisch mit α-Nitroacetnaphtalid sein, da es nicht denkbar ist, wie, ohne Umlagerung, zwei isomere Nitroacetnaphtalide durch einfache Elimination des Acetyls, oder Ersetzung der Acetamid- durch die Hydroxylgruppe, in identische Substanzen sollen übergehen können. Wir haben auch in der That zuerst geglaubt, es in dem bei 189° schmelzenden Körper mit in irgend einer Art verunreinigtem Nitronaphtylamin zu thun zu haben, bei welchem die Eliminirung des Acetyls schon bei der Nitrirung stattgefunden haben könnte. Wiederholte Analysen haben aber gelehrt, dass ein Nitroacetnaphtalid vorliegt. Die Lösung dieses, augenblicklich nur durch Umlagerung erklärbaren Widerspruchs muss demnach weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

In der folgenden Tabelle sind die isomeren Nitroacetnaphtalide und deren Umwandlungsprodukte zusammengestellt.

	α	β	γ
Nitroacetnaphtalid	171° (Nadeln)	171° (derb)	189° (Nadeln) α-Reihe
Nitronaphtylamin	191°	158—159°	191°
Nitronaphtol	164°	128°	164°
Nitronaphtalin	58°	—	58°
Salzsaures Amidonaphtylamin	Nadeln	Blätter	Nadeln
Naphtochinon	125°	kein Naphtochinon	125°.

Schliesslich wollen wir noch einen Versuch erwähnen, welcher zeigt, dass es in der That die Stellung der Amidgruppen in dem früher von uns beschriebenen Naphtylendiamin (aus Nitronaphtylamin 191°) ist, welche dessen leichte Ueberführung in Naphtochinon veranlasst. Andere Naphtylendiamine zeigen nämlich diese Reactionen nicht. Aus Naphtalin wurden die beiden isomeren Binitronaphtaline von 167° resp. 214° Schmelzpunkt rein dargestellt und nach Aguiar's Angaben [1]) in jodwasserstoffsaure, diese in salzsaure Naphtylendiamine

[1]) Diese Berichte III, 26.

verwandelt. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit verdünnter Chromsäure wurde keine Spur Naphtochinon gebildet.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

80. C. Liebermann: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Seit längerer Zeit bin ich gemeinschaftlich mit Herrn H. Troschke mit einer Untersuchung des als Orceïn bekannten Orseille-Farbstoffs beschäftigt. Zu seiner Darstellung gehen wir nicht von der bekanntlich eine Reihe von Chromogenen enthaltenden Flechte, sondern von reinem Orcin aus. Obwohl unsere Untersuchung noch dem Abschluss fern ist, zeigt es sich doch schon jetzt, dass die von Gerhardt aus zwei wenig übereinstimmenden Analysen des Orceïns von Kane und von Dumas für dieses abgeleitete Formel $C_7 H_7 NO_3$ wenigstens für das aus dem Orcin entstehende Orceïn nicht richtig ist. Vielmehr gehen aus der Wirkung des Ammoniaks auf Orcin bei Luftzutritt zwei Farbstoffe hervor, deren Zusammensetzung durch $C_{14} H_{13} NO_4$ und $C_{14} H_{12} N_2 O_3$ gegeben zu sein scheint.

Demnach würde erstere Substanz sich nach der Gleichung bilden:

$$2C_7 H_8 O_2 + NH_3 + 3O = C_{14} H_{13} NO_4 + 3H_2O.$$

Es schien mir nun nicht unmöglich, dass die in dieser Gleichung fungirende vereinte Wirkung von Ammoniak und Luft unter Wasseraustritt sich gemäss der Gleichung

$$NH_3 + 3O = H_2 O + NO_2 H$$

durch die der salpetrigen Säure möchte ersetzen lassen, und dass Orceïn z. B. auch aus Orcin und salpetriger Säure würde erzeugt werden können.

Löst man Orcin in conc. Schwefelsäure und fügt allmählig kleine Mengen gepulverten salpetrigsauren Kalis zu, so färbt sich die Lösung purpurn. Durch Wasser werden rothe Flocken gefällt, welche mit Alkalien eine schön kirschrothe Lösung mit zinnoberrother Fluorescenz zeigen.

Dieser Farbstoff ist jedoch kein Orceïn, sondern eine neue Substanz, die lebhaft an die von Weselsky[1]) vor mehreren Jahren aus dem Resorcin erhaltenen Farbstoffe erinnert.

In dieser experimentell vortrefflichen Arbeit lässt Weselsky salpetrigsäurehaltige Salpetersäure auf sehr verdünnte ätherische Resorcinlösungen während mehrerer Tage einwirken. Mein Orceïnfarbstoff ist jedoch, den Analysen nach, mit den so von Weselsky erhaltenen Resorcinderivaten nicht homolog.

[1]) Annalen der Chemie Bd. 162, S. 278 und diese Berichte IV, 32 und 618.

Ich habe ferner gefunden, dass salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure auf die meisten Phenole momentan und mit äusserster Leichtigkeit farbstoffbildend einwirkt. Vorläufig habe ich mir ein Reagens dadurch hergestellt, dass ich in verschliessbarer Flasche 6 pCt. KNO_2 in conc. Schwefelsäure eintrage und durch Schütteln die Absorption der Dämpfe bewerkstellige. Die einzelnen Phenole verlangen mit diesem Reagens meist etwas verschiedene Behandlungsweise, die einen muss man in Substanz, andere in concentrirten wässrigen oder schwefelsauren Lösungen mit dem mehrfachen Volum des Reagens vermischen.

E. Kopp hat vor nicht langer Zeit[1]) als Reaktion auf Spuren Resorcins angegeben, dass dessen Lösung in einem Ueberschuss rauchender Schwefelsäure nach 20 bis 30 Minuten eine prachtvolle blaue Farbe annähme. Diese Reaktion tritt, wie ich finde, mit reiner Schwefelsäure nicht ein, sondern beruht auf der Gegenwart von salpetriger Säure. Mein Reagens liefert sie mit wässriger concentrirter Resorcinlösung momentan. Den von Kopp nicht isolirten Farbstoff habe ich dargestellt, er ist in Alkalien mit fuchsinrother, intensiv zinnoberroth fluorescirender Farbe löslich, und hierin, wie in der Farbe seiner Schwefelsäurelösung mit Weselsky's Diazoresorufin, welches zum Vergleich dargestellt worden war, identisch. Das Diazoresorufin ist nicht der ursprüngliche in Weselsky's Reaktion entstehende, sondern ein aus diesem durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei 210° sich bildender Farbstoff.

Am überraschendsten ist die Wirkung des Reagens auf Phenol[2]). Beim Zusammenmischen beider tritt lebhafte Erwärmung ein, und die Lösung nimmt eine braune, dann grüne, in wenigen Augenblicken königsblaue Farbe an. Das Ende der Farbenreaktion gleicht sich beim Phenol und beim Resorcin vollkommen. Beim Eingiessen der blauen Lösung in Wasser, das unter sehr guter Abkühlung ausgeführt werden muss, scheidet sich der Farbstoff, der in dieser Art in beliebigen Mengen darstellbar ist, in rothbraunen Flocken aus. In Alkalien lösen sich dieselben mit prachtvoll königsblauer Farbe. Der Farbstoff ist sehr leicht reducirbar, die reducirte Lösung verhält sich der in der Lex'schen[3]) Reaktion auf Phenol erhaltenen ähnlich. Doch ist der letzterer Reaktion zu Grunde liegende Farbstoff bis jetzt, weil nicht isolirt, unbekannt und jedenfalls so erhalten nur sehr schwer isolirbar, zudem ihr Verlauf ein anderer. Sie zerfällt bekanntlich in zwei Stadien: 1. Behandeln von angesäuertem Phenolwasser mit wäss-

---

[1]) Diese Berichte VI, 447.

[2]) Krystallisirtes Phenol, dem eine Spur Wasser zugesetzt ist, um es am Erstarren zu hindern.

[3]) Diese Berichte III, S. 457.

riger Kaliumnitritlösung und 2. Kochen dieses Gemisches mit Kali und Zinkstaub. Wäre der Farbstoff schon im ersten Stadium durch die salpetrige Säure, wie in meiner Reaktion erzeugt, so müsste gleich bei Zusatz des Kalis die blaue Farbe auftreten. Dies ist nicht der Fall, es entsteht durch Alkalien eine schmutzig braune Lösung, die erst durch Kochen mit Kali und Zinkstaub in das Reduktionsprodukt der blauen Endsubstanz übergeht. Wahrscheinlich sind im ersten Stadium Nitrosogruppen vorhanden, welche durch die im zweiten stattfindende Reduktion zu Imidgruppen werden.

Ich bin übrigens damit beschäftigt, auch den in der Lex'schen Reaktion auftretenden und noch nicht isolirten Farbstoff für sich darzustellen. Schüttelt man die im ersten Theil der Reaktion erhaltene saure Lösung mit Aether, so geht in diesen das Chromogen über und bleibt beim Abdampfen der Lösung als schwarzes Harz zurück.

Die oben beschriebene Bildung der Farbstoffe aus Orcin, Resorcin und Phenol ist fast quantitativ. Im unreinen Zustand sind sie wenig, im reinen selbst in alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig. Durch Ammoniak oder Kali bei 200° wird beispielsweise der Phenolfarbstoff in seiner Hauptmenge nur reducirt und nimmt an der Luft sofort wieder die königsblaue Farbe an.

Diese Farbstoffe sind stickstoffhaltig, die genannten habe ich bereits analysirt. Danach ist der Stickstoff nicht als Nitro- und wohl kaum als Nitrosogruppe in ihnen enthalten. Sie scheinen verschiedenen Reihen von Verbindungen anzugehören.

Bisher habe ich der Reaktion ferner mit Erfolg Kressol (Para- aus Toluolsulfosäure und Ortho- aus Pseudotoluidin), Thymol und Phloroglucin unterworfen. Bei andern Phenolen bemerkt man zwar Farbenerscheinungen, wie beim α-Naphtol, das schon in Spuren intensiv grüne Lösungen giebt, die Isolirung der Farbstoffe ist indess noch nicht gelungen. Aber nicht allein auf Phenole, sondern auch auf stickstoffhaltige Substanzen dürfte sich die Reaktion anwenden lassen, da Farbenerscheinungen unter ähnlichen Bedingungen z. B. schon bei einigen Alkaloïden bekannt sind.

Die bisher daraufhin untersuchten obigen Farbstoffe färben thierische Fasern nicht direct an, und obgleich einige derselben unlösliche, farbige Metalllacke geben, scheinen sie doch für die Färberei nicht geeignet zu sein.

Es scheint mir schon jetzt ausgemacht, dass nach meiner Methode, bei welcher je nach der Handhabung verschiedene Farbstoffe entstehen können, andere Farbstoffe und diese jedenfalls weitaus leichter sich bilden, als nach der von Weselsky beim Resorcin angewendeten, und ich meine daher den berechtigten Ansprüchen dieses Chemikers auf Fortführung seiner Versuche durch Verfolgung meiner Resultate nicht entgegenzutreten.

Ausführlicheres über Reindarstellung, Reaktionen und Zusammensetzung der Farbstoffe werde ich, sobald ein reichlicheres Material vorliegt, mittheilen.

Berlin. Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

81. A. Pinner: Ueber eine Milchsäure der Allylreihe.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor längerer Zeit haben Hr. C. Bischoff und ich (s. diese Berichte V, 208) durch Digeriren von Chloralhydrat mit starker Blausäure das Chloralcyanhydrat $C_2HCl_3O + HCN = CCl_3CH(OH)CN$ und aus diesem durch längeres Erhitzen mit Salzsäure die Trichlormilchsäure $CCl_3CH(OH)COOH$ dargestellt. In der Hoffnung, durch reducirende Mittel aus der Trichlormilchsäure die Monochlormilchsäure zu erhalten und von dieser aus zur Synthese der Glycerinsäure zu gelangen:

$$CCl_3CH(OH)COOH + 4H = CH_2ClCH(OH)COOH$$
$$CH_2ClCH(OH)COOH + H_2O = CH_2(OH)CH(OH)COOH$$

habe ich die Trichlormilchsäure mit Zinkstaub und Wasser und, als ich den von mir gesuchten Körper nicht zu isoliren vermochte, mit fein granulirtem Zink und verdünnter Salzsäure behandelt. Allein auch in diesem Falle war es mir nicht möglich, von dem vielen Chlorzink, das sich gebildet hatte, einen analysirbaren Stoff abzuscheiden, und ich wandte mich zu dem sehr leicht darstellbaren und in langen, schönen Nadeln krystallisirenden Aethyläther der Trichlormilchsäure. Mit Zink und Salzsäure behandelt, nahm er alsbald einen eigenthümlichen Geruch an und verwandelte sich in ein flüchtiges Oel, welches durch Wasser abgeschieden und einigen fractionirten Destillationen unterworfen, bei 145—146° constant siedete. Die Analyse ergab, dass dieses Oel nicht der Aether der gesuchten Monochlormilchsäure war, sondern Monochloracrylsäureäther $CHClCHCOOC_2H_5$. Demnach waren aus dem Trichlormilchsäureäther bei der Reduction nicht nur zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, sondern noch ein Molekül Wasser abgespalten worden:

$$CH_2ClCH(OH)COOC_2H_5 - H_2O = CHCl = CH \cdots COOC_2H_5.$$

Der Monochloracrylsäureäther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die unzersetzt bei 146° siedet, einen an die Stoffe der Allylreihe erinnernden Geruch besitzt und die Schleimhäute und die Augen ein wenig angreift. Er tauscht sehr leicht sein Chlor gegen Hydroxyl aus. Mit Bariumhydrat gekocht, löst er sich allmählig auf und liefert neben Chlorbarium und Alkohol das leicht lösliche, schwie-

rig krystallisirende Bariumsalz einer Milchsäure, die ich als Acrylmilchsäure bezeichnen möchte. Um schnell in den Besitz eines analysirbaren Salzes dieser von den Milchsäuren $C_3 H_6 O_3$ durch den Mindergehalt von 2H sich unterscheidenden Säure zu gelangen, habe ich das stark concentrirte Bariumsalz, um das Chlor zu entfernen, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, Silbernitrat hinzugesetzt und nach Filtration vom ausgeschiedenen Chlorsilber mit Ammoniak neutralisirt. Es entstand ein weisser, am Lichte sich schnell schwärzender, in Wasser ziemlich löslicher Silberniederschlag, den die Analyse als $C_3 H_3 Ag O_3$ charakterisirte.

Auch die freie Säure habe ich aus dem Bariumsalz dargestellt, indem ich das Gemenge von Chlorbarium und acrylmilchsaurem Barium stark eindampfte, mit Alkohol versetzte, um die grösste Menge des Chlorbariums zu entfernen, und dann mit Schwefelsäure genau das Barium ausfällte. Beim Einengen auf dem Wasserbade und dem schliesslichen Trocknen über Schwefelsäure zeigt die Säure, nachdem sie zu einem dicken Syrup eingetrocknet ist, Neigung zur Krystallisation. Ich habe sie aus Mangel an Material noch nicht analysirt, bin jedoch damit beschäftigt, mir grössere Mengen davon darzustellen, um sie eingehend zu untersuchen.

Wird der Chloracrylsäureäther mit alkoholischem Ammoniak gekocht, so scheidet sich Chlorammonium ab, und man erhält das in feinen Nadeln krystallisirende Alanin $CH(NH_2) = CH - COOH$, also ein Alanin, welches von dem gewöhnlichen Alanin sich nicht nur durch den Mindergehalt von 2H, sondern auch durch seine Constitution (analog der Aethylenmilchsäure) unterscheidet.

Endlich sei erwähnt, dass bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthers durch Zinkstaub und Wasser sich ebenfalls Chloracrylsäureäther bildet, dass jedoch ein bedeutender Theil desselben durch das zu gleicher Zeit entstehende Zinkhydrat verseift und wahrscheinlich in acrylmilchsaures Zink umgewandelt wird, dessen Trennung von dem Chlorzink mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Ferner geht zum Theil die Reduction bis zum Acrylsäureäther, weshalb das vom Wasser getrennte und getrocknete Oel schon unter 100° zu sieden beginnt. Ueber einige andere Nebenprodukte werde ich mir in meiner nächsten Abhandlung Mittheilung zu machen erlauben.

Ich beabsichtige zugleich, die Trichlorangelactinsäure, die in gleicher Weise vom Crotonchloral sich herleitet, wie die Trichlormilchsäure vom gewöhnlichen Chloral, zu reduciren, um entweder eine Angelaglycerinsäure, oder, falls hierbei ebenfalls Wasserabspaltung eintritt, eine Milchsäure der Propargylreihe zu erhalten.

82. G. Kraemer: Ueber die Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols und das aus dem sogenannten Isobutylaldehyd entstehende Trichloraceton.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In meiner Erwiderung, welche ich der Abhandlung G. A. Barbaglia's [1]) folgen liess, hatte ich in Aussicht gestellt, die Oxydation des Isobutylalkohols in etwas grösserem Maasse, als es bisher üblich gewesen ist, vorzunehmen und die dabei beobachteten Erscheinungen zur Kenntniss der Gesellschaft zu bringen.

Hr. Barbaglia war bekanntlich in seinen Ausführungen zu folgenden Aussprüchen gelangt:

1) Der von der Kahlbaum'schen Fabrik in den Handel gebrachte Isobutylalkohol ist nicht rein, sondern enthält wahrscheinlich grosse Mengen Isopropylalkohol.

2) Der reine Isobutylalkohol liefert, unter den gewöhnlichen Bedingungen zu Aldehyd oxydirt, kein Aceton.

Meinerseits blieb also festzustellen, ob der käufliche Isobutylalkohol so rein sei, als er es füglich nach häufig wiederholter Fractionirung mittelst eines Colonnen-Apparats sein konnte, und ob ein solcher Alkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt unter allen Umständen Aceton liefere, oder wenigstens einen Aldehyd, der mit Chlor behandelt Aceton-Derivate zu erzeugen im Stande ist.

Um die erste Frage zu beantworten, habe ich mich begnügt, den Siedepunkt des Alkohols mittelst eines Geissler'schen Normalthermometers zu bestimmen, (ich fand ihn zu 106—109°), und dann aus diesem Alkohol das Bromid darzustellen. Zur Umwandlung diente, wie dies in ähnlichen Fällen immer sehr anzurathen ist, Phosphortribromid. Nachdem das Isobutylbromid gut ausgewaschen und getrocknet war, zeigte sich, dass Alles innerhalb etwa 8 Graden (87—95°) überging, und dass daraus mindestens 90 pCt. bei dem richtigen Siedepunkt des Isobutylbromids (90.5°) zu erhalten waren. Die gleich von vornherein für Jedermann, der mit der Wirksamkeit eines gut construirten Fractionsapparats vertraut ist, unwahrscheinliche Annahme Barbaglia's, dass Isopropylalkohol, und zwar in grösserer Menge, in dem käuflichen Isobutylalkohol enthalten sei, ist mit diesem Ergebniss sicher zurückgewiesen. Der Isopropylalkohol siedet bei 84°, das Isopropylbromid bei 62°.

Es wurde nun ein solcher Alkohol von den oben angegebenen Eigenschaften zur Oxydation verwendet und zwar, um gleich ein recht vollständiges Bild von all den dabei auftretenden Produkten zu erhalten

[1]) Diese Berichte VI, 910.

mit annäherinder Bestimmung der in Anwendung kommenden und daraus resultirenden Mengen.

19.3 Kilo Isobutylalkohol

wurden in geeigneter, unten näher beschriebener Weise mit einem Gemisch von:

55.3 Kilo rothem chromsauren Kali,
82.8 Kilo conc. Schwefelsäure,
330 Kilo Wasser

oxydirt und von dem rohen Oxydationsprodukt 250 Kilo abdestillirt. Der Vorlauf des Destillats, etwa 10 Kilo, wurde für die Aufarbeitung auf die aldehyd- und ätherartigen Produkte bei Seite gestellt, während alles Uebrige neutralisirt und im Dampfbade zur Trockne gebracht wurde. Mit Hinzurechnung des aus dem Vorlauf mittelst kohlensauren Kalks erzielten Kalksalzes resultirten

12.650 Kilo roher buttersaurer Kalk.

Dieser wurde in dem dreifachen Gewicht roher Salzsäure gelöst, die dann erscheinende ölige Schicht von dem Chlorcalcium getrennt und letzteres, welches noch immer nicht unerhebliche Quantitäten organischer Säuren zurückhält, zur Ueberführung derselben in die Aether mit circ. 2 Kilo Alkohol abdestillirt.

Das 5.730 Kilo betragende Oel stellt die unter diesen Umständen so gut wie reine Isobuttersäure dar. Eine einmalige Destillation spaltete die Säure in folgende Fractionen:

1300 Gr. bei 140—147°
1100 - - 148—149°
3300 - - 150—154°

Die beiden ersten Fractionen, die nichts anderes als wasserhaltige Isobuttersäuren vorstellen, können ihrer Hauptmenge nach durch weiteres Fractioniren sehr leicht auf den richtigen Siedepunkt der Isobuttersäure gebracht werden.

Nachweisbare Mengen Propionsäure vermochte ich nicht darin aufzufinden. Der aus der Chlorcalciumlösung mit Alkohol erzielte zusammengesetzte Aether wurde gewaschen und getrocknet und davon etwa 1600 Gr. erhalten. Bei der Destillation spaltete sich der Aether zumeist in Essigäther und Butteräther, sodass es mir mit Leichtigkeit gelang, circa 750 Gr. Essigäther zu gewinnen, der in Nichts, als in dem schwachen Geruch nach Butteräther von dem reinen Aethylacetat verschieden war.

Der aldehyd- und ätherhaltige Vorlauf, der, wie oben angegeben, bei der Destillation des rohen Oxydationsgemisches erhalten war, betrug nach dem Entfernen des Wassers und der Säure und nach dem Trocknen mittelst Pottasche circa 3000 Gr., wovon wieder circa 1600 Gr. bis 70° abdestillirten. Alles Uebrige bestand zum grössten Theil aus unverändertem Isobutylalkohol. Da das Thermometer kaum

über 130° stieg, so war also in diesem Falle nur wenig Isobutylisobutyrat (146°) gebildet.

Die hier gegebenen Zahlen umfassen also bis auf die Kohlensäure, welche mit einer geringen Menge der aldehydartigen Körper während des ganzen Oxydationsvorganges entweicht, alle die Produkte, welche unter den gewöhnlichen Bedingungen aus einer gewissen Menge käuflichen Isobutylalkohols resultiren. Sie sind begreiflicherweise gewissen Schwankungen unterworfen, deren Grösse von dem Geschicklichkeitsgrade des Arbeitenden abhängt. Ich stelle aus diesem Grunde für derartige Arbeiten immer denselben Arbeiter an. Die Ausführung geschieht in mit kurzem Steigrohr versehenen, etwa 10 Liter fassenden Kolben, so dass zunächst Wasser, chromsaures Kali und Schwefelsäure hineingebracht, und in das noch warme Gemisch der Alkohol in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen wird. Lässt man das Gemisch zu heiss werden, so entweicht viel Kohlensäure, und die Ausbeute von Isobuttersäure wird erheblich geringer.

Richtet man die Oxydation mehr auf die Erzielung von Aldehyd, so eignet sich meinen Erfahrungen nach das folgende Verfahren am meisten, es ist wenigstens das Einzige, welches mir zur Gewinnung von Valeraldehyd verhalf, den ich auf keine andere Weise ausgiebig erhalten konnte.

Ein ähnlicher Kolben, wie er zu der oben beschriebenen Oxydation diente, wird mit Tropftrichter und Knierohr versehen, welches letztere die abdestillirenden Produkte in einen Metallkühler führt. Das in dem Kolben befindliche Oxydationsgemisch, was in diesem Falle weniger verdünnt sein kann, wird so heiss gehalten, dass die aus dem eintropfenden Alkohol gebildeten Produkte abdestilliren können. 5 Kilo Alkohol, welche ich in dieser Weise verarbeitete, gaben mir im Wesentlichen dieselben Körper, nur in andern Verhältnissen. Besonders zeigte sich eine grössere Menge Isobutylisobutyrat, natürlich im Ganzen viel weniger Säure.

Es ist durch diese Versuche, die übrigens noch verschiedentlich variirt wurden, sicher dargethan, dass Kohlensäure, Essigsäure und Isobuttersäure als constante Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols anzusehen sind, wie dies nach den Versuchen zahlreicher Forscher nicht anders zu erwarten war. Wenn es nicht immer möglich gewesen ist, unter den Spaltungsprodukten die Gegenwart von Essigsäure in so grosser Menge nachzuweisen, wie es mir gelungen ist, so lag dies wohl an der Methode der Aufarbeitung des Rohdestillats. Als constantes Oxydationsprodukt ist ferner der aldehydartige Körper anzusehen, der aus dem Vorlauf des Rohdestillats mittelst fractionirter Destillation erhalten werden kann. Vor der Publication Hrn. Barbaglia's galt derselbe auf Grund mehrfach damit vorgenommener Untersuchungen (siehe beispielsweise Pfeiffer, d. Ber. V, 699) für

Isobutylaldehyd, und als solcher ist er denn auch, ohne einer weitern Reinigung, als der des Fractionirens unterworfen zu sein, von der Kahlbaum'schen Fabrik in den Handel gebracht worden. Es wurde das als Aldehyd betrachtet, was nach mehrfachem Fractioniren bis etwa 64° siedete, indem man den zu 61° bestimmten Siedepunkt als richtig ansah. Auf Grund der Untersuchung Hrn. Barbaglia's enthält dieser Aldehyd indessen grosse Mengen von Aceton, die derselbe nicht dem Isobutylalkohol, sondern vermuthungsweise der Verunreinigung des in Anwendung gekommenen Alkohols mit Isopropylalkohol zuschreibt. Trotz der Arbeiten Popoff's über die Oxydation der Isobuttersäure wurde es somit Hrn. Barbaglia schwer, eine Spaltung des Alkohols in diesem Sinne für möglich zu halten, obwohl sie doch offenbar viel weniger gezwungen ist, als die, welche er bei den theoretischen Speculationen in seiner ersten Abhandlung (d. Ber. VI, 317) als möglich hinstellt. Ist die allgemein angenommene Formel des Isobutylalkohols die richtige, so ist die Bildung eines Propylderivats bei Weitem schwieriger denkbar, als die eines Isopropylderivats, des Acetons. In dem Schema $CH_3 \cdots \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ befindet sich gar keine $CH_2 \cdots CH_3$-Gruppe, wie sie zur Bildung des Propylaldehyds nöthig wäre, während das Aceton nothwendig entstehen muss, wenn das Bruchstück $CH_3 - - \begin{array}{c} | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ weiter oxydirt wird. Das constante Auftreten der Essigsäure, die einen erheblichen Procentsatz der ganzen aus dem Isobutylalkohol zu gewinnenden Säuren ausmacht, beweist meiner Ansicht nach am besten, dass die Spaltung in dem oben angedeuteten Sinne stattfindet, denn wie wäre die Essigsäurebildung denkbar, wenn der Rest CH_2OH mit zur Bildung derselben verwendet würde? Die Essigsäure ist Nichts als ein weiteres Spaltungsprodukt des Acetons, und wir dürfen also die successive Verbrennung des Alkohols als in folgenden Phasen vor sich gehend auffassen:

$$CH_3 - - \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2OO = CH_3 \cdots \begin{array}{c} CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + CO_2 + 2H_2O.$$

$$CH_3 \cdots \begin{array}{c} CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2OO = CH_3 \cdots COOH + CO_2 + H_2O.$$

Wer die Arbeit von Michaelson [1]), deren Verdienst ich übrigens mit dieser Betrachtung in keiner Weise schmälern will, unbefangen in die Hand nimmt, wird nicht zweifeln, dass die bei der Oxydation von reinem Isobutylalkohol beobachteten Erscheinungen sich unschwer mit dem von mir für wahrscheinlich gehaltenen Auftreten von Aceton in Einklang bringen lassen. Nach der Anlage seiner Untersuchung zu urtheilen, kann Hr. Michaelson nicht eben grosse Mengen von den Oxydationsprodukten des Isobutylalkohols gehabt haben. Zu der Zeit, und mit so geringem Material in der Hand, muss es schwer gewesen sein, Aceton von Propylaldehyd zu unterscheiden, ebenso ein Gemisch von Butter- und Essigsäure von Propionsäure.

Selbst die Arbeit des Hrn. Pfeiffer (siehe oben) spricht nicht gegen meine Annahme. Die Abscheidung des Aldehyds mittelst Natriumbisulfits lässt die Möglichkeit offen, dass gerade durch dieses Reagens das Aceton bei Seite geschafft ist. Es wäre wohl billig gewesen, wenn Hr. Barbaglia alle diese Punkte noch einer eingehenderen Prüfung unterworfen hätte, ehe er sich herbeiliess, den Ruf einer sonst wohl geachteten Fabrik anzugreifen.

Ich für mein Theil hatte nur festzustellen, ob käuflicher Isobutylalkohol, der nach dem Obigen als nahezu rein betrachtet werden kann, entgegengesetzt der Behauptung Barbaglia's, bei der Oxydation „unter den gewöhnlichen Bedingungen" immer einen acetonhaltigen Aldehyd liefere. Ich zog es vor, anstatt durch eine Dampfdichte die Gegenwart von Aceton zu constatiren, oder gar auf experimentalem Wege die voraussichtlich sehr schwierige Trennung des Acetons von dem Isobutylaldehyd vorzunehmen, ein Acetonderivat zu erzielen, was immer leicht erkenn- und vergleichbar war. Dazu bot sich aber kein besserer Weg, als der, den Hr. Barbaglia selbst eingeschlagen hatte. Ich leitete also in die, verschiedenen Oxydationsversuchen entstammenden, von 60—70° siedenden Flüssigkeiten in der Kälte Chlor ein, bis dieselben völlig damit gesättigt waren. In jeder der drei zum Versuch gewählten Flüssigkeiten beobachtete man zunächst eine Trübung, dann die Bildung zweier Schichten unter Abspaltung namhafter Mengen Salzsäure, endlich färbten sich die Flüssigkeiten grün und nahmen auch nach längerem Einleiten kein Chlor mehr auf. Im Wesentlichen waren also die Erscheinungen dieselben, wie sie bei dem Einleiten von Chlor in Aldehyd beobachtet werden, und es empfehlen sich auch dieselben Vorsichtsmassregeln, um das Verkohlen der Masse zu verhüten.

Ich habe einen dieser Versuche quantitativ ausgeführt und will nur anführen, dass alle drei genau zu gleichen Resultaten führten.

350 Gr. des Aldehyds zeigten nach mehreren Tagen und völ-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIV, 168

ligem Sättigen mit Chlor eine Gewichtszunahme von 570 Gramm. Das 920 Gr. betragende Rohprodukt wurde mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat neutralisirt und dann destillirt. Man erhielt ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat und zwar eine grössere wässrige Schicht und ein ca. 320 Gr. betragendes Oel. Mit dem Chlorcalcium und leicht davon trennbar, blieb eine dickliche Flüssigkeit im Gewicht von etwa 230 Gr. in dem Kolben zurück. Diese zersetzte sich bei der Destillation, die erst bei ca. 170° begann, völlig, und es musste deshalb von der weitern Untersuchung Abstand genommen werden. Das Oel begann erst bei etwa 90—100° zu sieden, die letzten Antheile gingen unter geringer Zersetzung bei ca. 180° über. Das Wasser endlich wurde bei möglichst gelinder Temperatur verdampft, wobei es nicht zu vermeiden war, dass mit den Wasserdämpfen gewisse Mengen eines die Augen im höchsten Maasse reizenden Körpers weggingen. Es hinterblieb dann eine sich in zwei Schichten spaltende Flüssigkeit, welche nach einigem Stehen zu schönen vierseitigen Tafeln erstarrte. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt von etwa 44° und hatten die Zusammensetzung $C_3 H_7 Cl_3 O_3$:

	Berechnet.	Gefunden.
C	18.22	18.37
H	3.55	3.81
Cl	53.92	54.30.

Um über die Natur dieses Körpers einen Anhalt zu gewinnen, wurde derselbe in etwas grösserer Menge geschmolzen und mit trockner Salzsäure behandelt. Man erhielt so sehr bald eine wässrige, salzsäurehaltige Schicht, die sich von dem darunter befindlichen Oel leicht trennen liess[1]). Wurde das Oel nunmehr mit Kohlensäure behandelt und destillirt, so ging Alles unzersetzt bei einem Siedepunkt von 170—172° über. Die jetzt farblose Flüssigkeit zeigte die Zusammensetzung von $C_3 H_3 Cl_3 O$:

	Berechnet.	Gefunden.
C	22.28	22.19
H	1.86	2.23
Cl	65.94	—

Ich hatte also das Trichloraceton vor mir, und der oben beschriebene krystallinische Körper ist das Hydrat desselben.

Das Trichloraceton hat alle physikalischen Eigenschaften eines Chlorals. Sein Hydrat, welches in diesem Falle, ungleich den beiden bekannten Chloralen, zwei Mol. H_2O enthält, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und spaltet sich bei der Destillation wie das Acet-

[1]) Ich kann dies Verfahren sehr empfehlen, wenn es sich darum handelt, reines Crotonchloral darzustellen. Crotonchloralhydrat, mit trockner Salzsäure behandelt, giebt das ganze Wasser daran ab und es gelingt so, völlig unzersetzt bei 164—165° siedendes Anhydrid zu erhalten.

chloral in wasserhaltiges Hydrat und Anhydrid. Das Anhydrid seinerseits bildet nach einiger Zeit grosse vierseitige Tafeln, die in Wasser löslich sind. Rauchende Salpetersäure löst dasselbe ohne Zersetzung auf. Barythydrat spaltet einem Vorversuche nach, wenn in unzureichender Menge zugesetzt, Chloroform ab. Ist ein Ueberschuss angewandt, so findet man das ganze Chlor als Chlorbarium wieder, wobei zugleich eine sehr starke Bräunung eintritt.

Das Trichloraceton oder, wie es vielleicht genannt zu werden verdient, das Methylchloral ist schon einmal in den Händen Bouis'[1]) gewesen, jedoch nicht in ausreichender Reinheit. Weder die Beschreibung des Hydrats, noch die des Anhydrids ist eine genaue.

Nachdem einmal die Natur dieses Körpers festgestellt war, war es leicht, aus dem mit der wässrigen Lösung des Hydrats zugleich erhaltenen Oel namhafte Quantitäten des Anhydrids abzuscheiden. In der That spaltete sich Alles in eine bei ca. 120° siedende von Barbaglia als Monochloraceton bestimmte Flüssigkeit, in Hydrat und in das bei 170° siedende Anhydrid. Andere Produkte habe ich bis jetzt darin nicht weiter auffinden können und glaube auch, da mein eigentlicher Zweck erreicht war, von weiteren Untersuchungen abstehen zu dürfen.

Was wird nun aus dem unzweifelhaft in der ursprünglichen Flüssigkeit befindlichen Isobutylaldehyd? Die Abspaltung von Wasser beim Einleiten von Chlor spricht für eine Condensation in dem Sinne, wie sie der Acetaldehyd erfährt, und wir haben wahrscheinlich das, was aus dem Isobutylaldehyd geworden ist, in der leider so zersetzbaren, hochsiedenden, mit den Wasserdämpfen nicht mehr flüchtigen Flüssigkeit zu suchen, welche mit dem Chlorcalcium in dem Kolben zurückblieb. Die drei Parallelversuche ergaben, wie gesagt, dieselben Resultate. Das leicht zu erkennende Trichloracetonhydrat wurde jedesmal aufgefunden und ist mit seinem zugehörigen Anhydrid dem Gewicht nach als eins der Hauptprodukte anzusehen.

Es ist also dargethan, dass das, was man aus dem Oxydationsprodukt des Isobutylalkohols als Aldehyd abzuscheiden vermag, mit Chlor behandelt Aceton-Derivate liefert. Nach den darüber vorliegenden Untersuchungen Barbaglia's ist das Aceton schon fertig gebildet in dem Isobutylaldehyd enthalten, somit ist durch meine Versuche constatirt, dass der Isobutylalkohol, unter den gewöhnlichen Bedingungen oxydirt, immer acetonhaltigen Isobutylaldehyd liefert. Es gebührt Hrn. Dr. Heyne, der mich eine Zeit lang bei diesen Versuchen unterstützt hat, das Verdienst, auf das feste Trichloracetonhydrat zuerst aufmerksam gemacht zu haben.

Berlin, im Februar 1874.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXIV.

Correspondenzen.

83. R. Gerstl, aus London den 14. Februar.

In der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft kamen die folgenden Notizen zur Mittheilung.

„Einwirkung von Benzylchlorid auf den Campher der Laurineen (*Laurus camphora*)", von Dr. Tommasi. Wird Campher mit Benzylchlorid und Zink erhitzt, so tritt unter Entwicklung von Salzsäuregas eine heftige Reaction ein. Durch Destilliren, Fortschaffen der Salzsäure und des Wassers und zweites Destilliren erhält man eine in zwei Schichten sich absondernde Flüssigkeit. Die eine Schichte ist flüchtig, die andere eine zähe, klebrige, krystallinische Körner einschliessende Masse. Der flüchtige Theil giebt bei fractionirter Destillation sechs bei zwischen 108° und 204° gelegenen Temperaturgraden siedende Flüssigkeiten. Das erste bei 108° — 112° siedende Destillat scheint Toluol zu sein, erhalten durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Benzylchlorid, $-C_7H_7Cl + H_2 = C_7H_8 + HCl$.

„Ueber Wermuth- und Citronenöl", von Dr. Wright. Diese Mittheilung war eine kleine Ergänzung der früher über diesen Gegenstand gebrachten Notiz [1]).

„Ueber Perbromate", von M. M. P. Muir. Durch Sättigen von Ueberbromsäure mit Aetzkali wird das Kaliumsalz der Säure erhalten. Es ist isomorph mit dem überjodsauren und überchlorsauren Salze. Beim Vermengen wässriger Lösungen von Kaliumperbromat und Chlorbarium und Zusatz von Alkohol wird hyperbromsaurer Baryt in Krystallen gewonnen. Die Ueberbromsäure wird durch Schütteln von Brom mit einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure dargestellt.

„Ueber Kohle vom Cap Breton", von Dr. How. Quantitativ. Analysen einiger in Neu-Schottland vorkommenden Kohlen.

Aus der vorgestrigen Sitzung der Royal Society wären die folgenden Mittheilungen wieder zu geben:

„Ueber akustische Transparenz und Opacität der Atmosphäre", von Dr. Tyndall. Schallerscheinungen und darauf bezügliche Beobachtungen gehören eben nicht in den Bereich physikalischer Chemie; allein die angeführte Mittheilung ist von zu grossem Interesse für den Mann der Wissenschaft, um nicht hier in wenigstens ein paar Worten erwähnt zu werden. Im Laufe einer über die Tragweite von Schallwellen an der Küste von Dover mit Dampfsyrenen und Kanonen

---

[1]) Diese Berichte VI, 1820. (Es soll hier Phosphorpentasulfid anstatt Phosphorpentachlorid heissen.)

angestellten Reihe von Versuchen — deren Zweck die Bestimmung der besten Art von Signalen im Nebel auf der See war — hat Dr. Tyndall die Wahrnehmung gemacht, dass an einem klaren, warmen Tage (im Monat Juli) bei 3 Meilen Entfernung von den Signalplätzen keine Spur eines Tones gehört werden konnte, wohingegen an einem neblichten Tage die von denselben Quellen stammenden Töne mehr als 12 Meilen weit vernehmbar waren. Dies ist nun im entschiedensten Gegensatze zu der bisher geltenden Ansicht, der zufolge optische Klarheit für die Fortpflanzung der Schallwellen am günstigsten wäre; es zeigt sich, dass optische Helle mit akustischer Dunkelheit verbunden sein könne. Die Erklärung, die Tyndall für diese merkwürdige Erscheinung giebt, ist, dass der bei hellem, warmen Wetter von der Meeresfläche in die Luft in Säulen aufsteigende Wasserdampf die Homogenität der Atmospäre zerstört, und dass die abwechselnd von dünnern zu dichtern, und umgekehrt, passirenden Schallwellen zersplittert würden. Es ist äusserst interessant zu erfahren, dass Humboldt an den Ufern des Orinoko auf ein ähnliches Phänomen gestossen ist und es in gleicher Weise erklärt hat. Tyndall hat seine Erklärung durch einen von seinem im Experimentalfache ungemein geschickten Assistenten, Herrn Cottrell, arrangirten Versuch thatsächlich dargethan. In einen hölzernen, ungefähr 8 Fuss langen Kasten münden oben und unten je 25 Röhren, durch welche man bezüglich Kohlensäure und Leuchtgas in den Kasten treten lassen kann. Die Kohlensäure zieht ab durch den Boden des Kastens, das Leuchtgas durch den Dekel. Es entsteht hierdurch eine Reihe von dichten und dünnen Gasschichten im Innern des Kastens. Lässt man nun an dem einen offenen Ende des langgestreckten Kastens ein Uhrwerksglöckchen ertönen, während man an das andere gleichfalls offene Ende eine sensitive Flamme stellt, so findet nicht die geringste Wirkung auf diese statt. Sobald aber die Zufuhr eines der Gase oder beider abgesperrt wird, so zeigt sich allsogleich die bekannte Wirkung des Tones auf die Flamme. Einen noch directeren Beweis für die Behauptung, dass eine heterogene Gasschicht Tonwellen reflectiren kann, lieferte Herr Cottrell durch das folgende Experiment: Zwei Röhren *A* und *B*, jede etwa vier Fuss lang und anderthalb Zoll im Durchmesser, wurden so aufgestellt, dass sie, an einem Ende einander berührend, einen Winkel (von ungefähr 30°) bildeten; vor der Mündung (nicht in der Spitze des Winkels) der Röhre *A* war ein tönendes Uhrwerk und vor jener der Röhre *B* eine sensitive Flamme. Unter den beschriebenen Bedingungen hatten die durch die Röhre *A* pulsirenden Tonwellen keinerlei Einfluss auf die Flamme; brachte aber Herr Cottrell unterhalb der die Winkelspitze bildenden Enden der beiden Röhren eine Gasflamme, so reflectirte die von dieser Flamme aufsteigende verdünnte

Luftschicht die aus Röhre *A* kommende Welle in die Röhre *B* und rief dadurch die Vibration der sensitiven Flamme hervor.

„Ueber Erniedrigung der Körperwärme durch Alkoholgenuss", von Dr. Parkes. Versuche, die in dieser Beziehung mit einem gesunden, kräftigen Individuum angestellt wurden, wichen von früheren ähnlichen darin ab, dass der Mann erstens in Ruhe gehalten wurde, und zweitens, dass er den Alkohol erst mehrere Stunden nach Genuss von Nahrung erhielt, damit der Einfluss dieser letzteren auf die Temperatur eliminirt würde. Der Alkohol wurde in Gestalt des hier zu Lande verbreiteten „Brandy" [1]) (aus Getreide gewonnen), dessen Stärke von 35 zu 50 pCt. variirt, verabreicht. Das Mittel aller Beobachtungen ergab, dass die Temperatur, gemessen in der Axilla und dem Rectum, kurz nach dem Weingeistgenuss um etwa 0.4 F. Grade geringer war.

84. A. Henninger, aus Paris 25. Februar 1874.

Academie, Sitzung vom 9. Februar.

Hr. Peligot zeigt durch sehr präcise und entscheidende Versuche, dass die Entglasung des Glases durch das Auskrystallisiren eines Silicates von anderer Zusammensetzung, als das ursprüngliche Glas bedingt ist; die Glasmasse bildet daher gleichsam die Mutterlauge des krystallisirten Theiles. Zufällig ist es Hrn. Peligot gelungen, den krystallisirten Theil gewöhnlichen entglasten Flaschenglases in reinem Zustande zu isoliren. Bei einer industriellen Glasbereitung in einem Flammenofen musste wegen eines Unfalls das Feuer eingestellt und das geschmolzene Glas abgelassen werden, und man fand die Sohle des Flammenofens mit deutlichen grossen Krystallen besetzt, welche vollständig die Krystallgestalt des Pyroxens darbieten.

Der Analyse zufolge waren diese Krystalle fast ganz von Alkali frei, dagegen sehr reich an Magnesia.

	Krystalle.	Abgezogene Glasmasse.	Normalglas.
SiO^2	62.3	61.8	62.5
CaO	22.7	21.5	21.3
MgO	8.4	5.4	5.6
Fe^2O^3	3.2	3.0	3.0
Al^2O^3	2.5	2.1	2.1
Na^2O	0.9	6.2	5.5
	100.0	100.0	100.0

[1]) Dieses Getränk ist selbst in rectificirtem Zustande nicht ganz frei von Fusel. Warum nahm Untersucher nicht reinen Alkohol mit Wasser?

Hr. J. Chautard beschreibt die Veränderungen, welche das Absorptionsspectrum des Chlorophylls bei der Behandlung dieses Stoffes mit Schwefelammonium erleidet.

Hr. A. Hatzfeld schlägt zur Injection von Holz eine Lösung von gerbsaurem Eisenoxydul an der Stelle des allbekannten Kupfervitriols vor; dieses Salz soll bessere Resultate geben.

Hr. F. Monier theilt interessante Versuche über die Eigenschaften der reinen Zuckerkohle mit. Dieselbe besitzt eine Dichte von 1.81 bis 1.85 und ritzt sehr leicht Glas, trotzdem sie nur wenig Festigkeit besitzt. Mengt man diese Kohle mit 25 – 30 pCt. Zuckersyrup, bringt die breiige Mischung in ein Porcellanrohr und glüht bei heller Rothgluth, so erhält man Kohlencylinder von grösserer Festigkeit; taucht man endlich den Cylinder in kochenden Syrup und glüht ihn von Neuem und wiederholt diese Behandlung mehremal, indem man zuletzt die Temperatur auf 1300° steigert, so erhält man einen Kohlenstab von solcher Härte, dass er Quarz ritzt. Seine Härte scheint der des Topases gleich zu kommen.

Academie, Sitzung vom 16. Februar.

Die HHrn. Mayençon und Bergeret haben eine Reihe Versuche über die Auffindung von Blei in Wässern, welche Bleileitungen durchstreichen, angestellt. Sie schliessen aus ihren Beobachtungen, dass Schwefelblei in Wasser nicht ganz unlöslich ist, dass also Schwefelwasserstoff zur Nachweisung des Bleis in Wasser ein nicht hinreichend empfindliches Reagens sei. Das als Schwefelblei gelöste Blei kann auf electrolytischem Wege auf einem Platindrath niedergeschlagen und dort als solches in der Form von Schwefelblei oder Jodblei erkannt werden.

Hr. Boucherie sucht darzuthun, dass das von Hatzfeld als Ersatzmittel des Kupfervitriols zur Injection des Holzes vorgeschlagene gerbsaure Eisenoxydul (siehe oben) durchaus keine Vortheile darbietet.

Hr. P. Schützenberger legt der Academie seine Untersuchungen über die Bierhefe, worüber ich schon früher berichtet habe, vor.

Hr. Croullebois hat in einem besonders von ihm dazu erdachten Apparate, den er beschreibt, die Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffs bestimmt und dieselbe der Formel

$$P^2H^4 = \begin{matrix} P \equiv H^2 \\ \vdots \\ P \equiv H^2 \end{matrix}$$

entsprechend gefunden.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. Februar.

Aus der letzten Sitzung habe ich zuerst die Beschreibung eines Verfahrens von Hrn. M. Prud'homme zur volumetrischen Bestim-

mung der Gerbsäure nachzuholen. Versetzt man eine Lösung, welche Gerbsäure und einen Anilinfarbstoff (am besten Anilingrün), enthält mit Chlorkalklösung, so wird zuerst die Gerbsäure zerstört, und die Flüssigkeit behält eine grüne Farbe, solange sie noch unzersetzte Gerbsäure enthält. Die fremden Bestandtheile der käuflichen Gerbsäuren verhalten sich ganz ähnlich und verbrauchen, wie Hr. Prud'homme sich durch Analysen der verschiedenartigsten Gerbstoffe überzeugte, fast dieselbe Menge Chlorkalk, wie Gerbsäure; reine Gerbsäure und käufliche Säuren erfordern folglich zur Oxydation dieselbe Menge Chlor. Auf diese Beobachtung gestützt, hat nun Hr. Prud'homme eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure gegründet. Einerseits bestimmt er den Totalverbrauch an auf reine Gerbsäure titrirter Chlorkalklösung, und andererseits fällt er eine Lösung von Methylgrün von bekanntem Gehalte mit der zu untersuchenden Gerbsäure, filtrirt die Verbindung von Gerbsäure und Methylgrün ab und bestimmt die Chlorkalkmenge, welche die filtrirte Flüssigkeit erfordert. Da die fremden Bestandtheile der Gerbsäure nicht durch Methylgrün niedergeschlagen werden, und, wie oben angeführt, die Gerbsäure und ihre Verunreinigungen dieselbe Chlorkalkmenge verbrauchen, so repräsentirt die Differenz der beiden Zahlen den Gehalt der zu untersuchenden Gerbsäure in reiner Säure.

Hr. Grimaux theilt eine Notiz des Hrn. Franchimont mit, wonach derselbe bei der Bereitung der Malonsäure mittelst Bromessigsäureäther und Cyankalium nur geringe Mengen Malonsäure, dagegen Bernsteinsäure erhalten hat. Diese Reaction ist der Bildung von Dibenzyldicarbonsäure oder Diphenylbernsteinsäure aus Phenylbromessigsäure und Cyankalium völlig analog; das Cyankalium nimmt einfach das Brom weg, und die beiden Reste vereinigen sich:

$$\begin{matrix} BrCH^2 \cdots CO.OH \\ BrCH^2 \cdots CO.OH \end{matrix} - Br^2 = \begin{matrix} CH^2 \cdots CO.OH \\ | \\ CH^2 \cdots CO.OH \end{matrix}$$

2 Mol. Bromessigsäure. Bernsteinsäure.

Ihr Correspondent theilt der Gesellschaft weitere Resultate seiner Untersuchungen über die Reductionen der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure mit.

Erhitzt man Aethylenglycol während einiger Zeit mit 3—4 Theilen 75—80 procentiger Ameisensäure am Rückflusskühler zum Sieden und destillirt alsdann, so erhält man zwischen 170—180° ein Gemenge von Glycolmono- und diformin. Behandelt man dasselbe von Neuem mit ungefähr 1 Theil reiner krystallisirbarer Ameisensäure und rectificirt das Produkt, so gelingt es sehr leicht, nach einigen Destillationen das Glycoldiformin $C^2H^4(OCHO)^2$ zu isoliren. Dasselbe bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch

die ohne Zersetzung bei 174° siedet. Erhitzt man aber das Formin in geschlossenen Röhren auf 220—240°, so zerfällt es in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethylen und Wasser:

$$C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} OCHO \\ OCHO \end{matrix} \right. = CO^2 + CO + C^2H^4 + H^2O.$$

Gleichzeitig verseift das gebildete Wasser einen Theil des Formins, und der Rückstand der Röhre enthält etwas Glycol und Ameisensäure. CO^2, CO und C^2H^4 treten in ungefähr gleichen Volumen auf.

Mannit verhält sich gegen Ameisensäure etwas verschieden; unter dem Einflusse der Säure verwandelt sich derselbe entweder zuerst in Mannitan, welches seinerseits in einen Ameisensäureäther übergeführt wird, oder vielmehr der zuerst gebildete Ameisensäureäther des Mannits verliert bei höherer Temperatur Wasser und wird zur Mannitanverbindung. Wie dem auch sein mag, die Zersetzungsprodukte des Aethers leiten sich von dem Mannitan und nicht von dem Mannit ab. Bei Anwendung von Mannitan ist die Reduction viel glatter und von der Bildung viel geringerer Mengen brauner Produkte begleitet.

Das Reductionsprodukt ist von sehr complexer Zusammensetzung, und es ist Ihrem Correspondenten bis jetzt nur gelungen, ein Produkt im reinen Zustande zu isoliren; dasselbe bildet eine farblose, dicke Flüssigkeit, die im luftverdünnten Raume gegen 150° übergeht. Ihre Zusammensetzung scheint der Formel $C^6H^8 \left\{ \begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$ zu entsprechen.

Aus den früheren und vorstehenden Untersuchungen lassen sich als Schlussfolgerungen aufstellen:

Der Reduction eines mehratomigen Alkohols muss nothwendigerweise die Bildung eines Ameisensäureäthers vorhergehen; wenn dieselbe nicht stattfinden kann, findet keine Reduction statt.

Bei den Reductionen wird der Alkohol immer um zwei Stufen in seiner Atomigkeit erniedrigt: Aethylenglycol wird zu Aethylen, Glycerin zu Allylalkohol, Erythrit zu dem ungesättigten Glycol $C^4H^6(OH)^2$ und zuletzt zu dem Kohlenwasserstoff C^4H^6 (dem Erythrène), endlich Mannitan, Anhydrid eines sechsatomigen Alkohols, liefert das Anhydrid eines vieratomigen Alkohols.

Ihr Correspondent zeigt ferner, wie die Entdeckung des Glycerinmonoformins von Tollens und Henninger und die Bereitung des Oxalins von Lorin zu einer rationellen Erklärung der Bereitung der Ameisensäure nach dem Lorin'schen Verfahren führen.

Hr. Pisani theilt mit, dass der Turnerit, welcher in krystallographischer Beziehung mit dem Monazit identisch ist, auch in seiner chemischen Zusammensetzung mit ihm übereinstimmt.

Hr. Ch. Friedel zeigt der Gesellschaft an, dass der gelbe krystallisirte Körper, den Ebelman bei der Zersetzung des Chlortitans

durch Wasserstoff bei Rothgluth neben Hexachlortitan erhalten und für Zweifach-Chlortitan gehalten hatte, ein Oxychlorid des Titans ist.

Hr. Friedel hat ferner beobachtet, dass Aluminiumsulfat in wässriger Lösung leicht Fluorcalcium zersetzt, unter Bildung von Fluoraluminium und Calciumsulfat.

Hr. Cleve sendet eine Abhandlung über Didymverbindungen ein, worüber die schwedische Correspondenz seiner Zeit berichten wird.

85. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (15. bis 26. Februar).

I. Journal für practische Chemie.

(Bd. 8. Heft 8 u. 9.)

Linnemann, E. Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. S. 337.

Geuther, A. Ueber die Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf Arsenchlorür und Borchlorid. S. 354.

Derselbe. Ueber die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren. S. 359.

Derselbe. Untersuchung über sauerstoffreiche Kohlenstoffsäuren. S. 372.

Cahours, A. Untersuchungen über neue Butylabkömmlinge. S. 395.

Stein, W. Ueber die Ursache des Leuchtens der Flammen. S. 401.

Grimaux, E. Synthese des Oxalylharnstoffs (Parabansäure). S. 408.

von Kobell, Fr. Ueber den Tschermakit, eine neue Mineralspecies aus der Gruppe der Feldspäthe. S. 411.

Amato, D. Neue Darstellungsweise des Allophansäureäthers. S. 414.

II. Monatsberichte der Kgl. Preuss. Academie der Wissenschaften, Berlin.

(December 1873.)

Pfeffer. Ueber die Beziehung des Lichts zur Regeneration von Eiweissstoffen aus dem beim Keimungsprocess gebildeten Asparagin. S. 780.

III. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(No. 4.)

Dibbits. Over oplosbarheiden dissociatie van bicarbonas sodae.

IV. Journal of the Chemical Society.

(February.)

Story-Maskelyne and Flight. Mineralogical Notices: Caledonite; Lanarkite. p. 101.

Apjohn, R. On the analysis of a meteoric stone and the detection of Vanadium in it. p. 104.

Wright. Note on the action of Zinc chloride on Cedeine. p. 107.

Derselbe. On the Hydrochloride of Narceine. p. 109.

V. Bulletin de la société chimique de Paris.

(t. XXI. No. 4.)

Bondonneau. Sur le féculomètre. p. 147.

Derselbe. De la dextrine. p. 149

VI. Comptes rendus.

(No. 26.)

(1874. 1er semestre, No. 1.)

(No. 2.)

(No. 3.)

(No. 4.)

VII. Berg- und hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrg. 1874.

(Februar. No. 5—8.)

Thum, F. A. Ueber Zinkwalzen (Walzengerüst).
Rozan. Pattinsoniren und Raffiniren des Werkbleies mittelst Wasserdampfes.
Kazett, G. Eisen- und Stahldraht auf der Wiener Ausstellung.
Aigner. Die Salinen auf der Wiener Ausstellung.
Hupfeld. Ausdehnung der Bessemer- und Martinstahlfabrikation in Deutschland.
Künzel C. Ueber die Verarbeitung der Weissblechabfälle. Neuere Bessemerapparate in Frankreich, Belgien und Deutschland (von Rochussen und Daelen).
Büttgenbach's Eisenhohofen. Hohofen-Windformen.
Kingel, G. Ueber die Grösse der Hohofengichten.
Lasserre. Das Puddeln im Danksofen. Wirkung des Dynamits.
Richter und Hübner. Vergleichung der amerikanischen Silber-Tiegelprobe mit der Ansiedeprobe. — Der Patenaprocess in Mexico.
Chandelon, J. T. P. Ueber die Condensation der in chemischen Fabriken Belgiens entwickelten schädlichen Gase.
Notizen. Abstammung des Wortes Kohle. Bischof, analytische und pyrometrische Werthbestimmung der Graphite. Email für kupferne Kochgeschirre. Merget, Mittel gegen Quecksilberdämpfe. Die Gebläse- und Steinbrechmaschinen der Georg-Marien-Hütte. Zusammensetzung einer Bessemerschlacke. Angström, Nutzung der Wasserkraft des Trollhättanfalles. Roberts, Ueber die Normalmünzplatten der englischen Münze. Galloway's Gebläse. Festigkeit der Phosphorbronze. Küstel's Quecksilberprobe vor dem Löthrohr. Crosby's Röstofen für Silbererze. Bochumer Gussstahlfabrik. Paul's Amalgamationsprocess in Utah. Shote, Gase von Nitroglycerin. Maynard, Anwendung der titanhaltigen Eisensteine zur Roheisendarstellung. Annähernde Produktion der Erde an Metallen. Englisches Spiegeleisen.
Referate aus Berggeist und Kerpely's ungarischer Berg- und hüttenmännischer Zeitung. — Besprechungen von Cotta's Geologie der Gegenwart und v. Gutbier's Hilfsbuch für den Dampfkesselbetrieb. — Neuere Literatur.

Nächste Sitzung: Montag, 9. März.

Sitzung vom 9. März 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wurden gewählt:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Nicolaus Teclu, Professor an der acad. Handelsmittelschule zu Wien,

Ludwig Sipöcz, Assistent am chem. Laboratorium der Handelsschule zu Wien,

A. S. Napier, Alderley Edge bei Manchester,

R. W. Atkinson, University College, London W. C.,

W. Miehler, Assistent am chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Zürich.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Campani: *Lavori di Chimica agraria, eseguti nel laborat. chim. della università di Siena* 1873. (Vom Verf.)

Polytechnisches Notizblatt No. 4. u. 5. (Vom Herausgeber, Hrn. Prof. Boettger.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Monatsbericht der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Decbr. 1873.
Chemisches Centralblatt. No. 7, 8, 9.
Neues Repertorium der Pharmacie. Bd. 23. Heft 2.
Archiv der Pharmacie. Jahrg. 1873, Decbr.; 1874, Jan.
Deutsche Industriezeitung. No. 4—10.
Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Octbr. 1873.
Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. 1873. No. 4.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 3.
Journal of the Chemical society. Febr.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXI. No. 4, 5.
Revue scientifique. No. 34, 35, 36.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 7, 8, 9.
Moniteur scientifique Quesneville. 1874. *Févr.*
Archives des sciences phys. et nat. (Genève.) No. 194.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. 1873. No. 12.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 4.
Gazetta chimica italiana. 1874. No. 1 u. 2.

Mittheilungen.

86. C. Göpner: Ueber das Wesen des Bleichkalks.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar.)

In Jahrg. VI, 1509 dieser Berichte veröffentlichte Schorlemmer eine Abhandlung über die chemische Constitution des Chlorkalks. Da in derselben meine in Dingl. polyt. Journal CCIX, 204 enthaltene Arbeit mehrfach angegriffen worden ist, so sehe ich mich zu folgender Entgegnung veranlasst.

Schorlemmer behauptet, dass chlorige? (soll wohl unterchlorige heissen) Säure aus Chlorkalk mit der grössten Leichtigkeit vermittelst der Gay-Lussac'schen Methode dargestellt werden könne. Prof. Roscoe zeige diesen Versuch alljährlich in seinen Vorlesungen, und dessen Practicanten hätten denselben hundertmal wiederholt. Er erhält ein vollkommen farbloses Destillat, welches stärker bleichende Eigenschaften, als frisch bereitetes Chlorwasser besitzt. Diese Thatsachen beweisen ihm zur Genüge, dass die Flüssigkeit unterchlorige Säure enthält.

Die Wahl der Mineralsäuren, mit denen man an den Chlorkalk herantreten kann, ist eine beschränkte, da Salzsäure und Salpetersäure absolut nicht zu gebrauchen sind. Denn falls bei der Zerlegung durch Salzsäure unterchlorige Säure auftreten könnte, so würde dieselbe augenblicklich durch die mitanwesende überschüssige Salzsäure in Chlor und Wasser zerfallen. Andererseits bleibt zu bedenken, dass Salpetersäure, ihrer oxydirenden Eigenschaft wegen, sehr leicht im Stande sein wird, das im nascirenden Zustande befindliche Chlor in unterchlorige Säure zu verwandeln.

Von Interesse blieb für mich vorläufig die Schwefelsäure. In Folge meiner früheren und auch in letzterer Zeit wieder angestellten Versuche muss ich jedoch erklären, dass ich durch Destillation des frisch bereiteten trockenen Chlorkalks mit soviel verdünnter oder auch concentrirterer Schwefelsäure, sodass das nach älteren Anschauungen in demselben befindliche unterchlorigsaure Calcium nicht vollständig zersetzt werden konnte, nur Chlor und keine Spur von unterchloriger Säure nachweisen konnte.

Ganz anders verhielt sich ein älteres, der Zersetzung der atmosphärischen Luft preisgegebenes und ein fabrikmässig erzeugtes, feuchtes Präparat. Beide lieferten, auf die vorhin angegebene Weise behandelt, neben viel Chlor grössere Mengen von unterchloriger Säure. Das Destillat wurde vermittelst der Wolters'schen Methode analysirt.

Ob die Art, wie Schorlemmer unterchlorige Säure nachweist, wissenschaftlichen Werth besitzt, möchte ich doch stark in Frage

ziehen, zumal bei der anerkannten Schwierigkeit, Chlor neben unterchloriger Säure aufzufinden.

Mit meinen Resultaten über die Zersetzung des trockenen Chlorkalks mit Säuren stimmen die in der schönen Abhandlung von Richters und Juncker (Dingl. polyt. Journal CCXI, 31) niedergelegten vollständig überein.

Richters und Juncker fügten der Schwefelsäure noch die von mir nicht in Betracht gezogene Phosphorsäure hinzu.

Dass ich in meiner Arbeit die Wirkung der Salpetersäure nicht erwähnte, mag erklären, wie wenig Gewicht ich auf diese Zersetzung legte.

Eine fernere Stütze für die Formel $CaOCl_2$ fand ich in der Aufschliessung des Chlorkalks durch die Essigsäure. Die Hälfte des activen Chlors war substituirend für Wasserstoff in die Essigsäure getreten, während nur der vierte Theil gefunden werden durfte, wenn unterchloriges Calcium und Calciumchlorid zu gleichen Molekülen die Constitution des Chlorkalks bedingen.

Entschieden verwahren muss ich mich gegen den Vorwurf Schorlemmer's, als habe ich in den durch fractionirte Auslaugung des Chlorkalks erhaltenen Zahlen eine Berechtigung meiner Formel finden wollen. Denn sowohl im Calciumchlorid, als auch in der Verbindung $CaOCl_2$ ist das Verhältniss des Calciums zum Chlor wie 1:2. Dieser Versuch bewies mir nur, da ich zu anderen Resultaten als Fresenius und Rose gelangt war, die Unhaltbarkeit der von ihnen aufgestellten Formel.

Odling's Auffassung des Chlorkalks als $Ca\begin{cases}OCl\\Cl\end{cases}$ war mir wohl bekannt; doch konnte ich dieselbe ursprünglich nicht adoptiren, da seine für dieselben angegebenen Gründe, z. B. Ausziehen des Produkts mit absolutem Alkohol, in der Hauptsache hinfällig waren. Ich bin später selbstständig durch meine eigenen Forschungen zu derselben gelangt, habe aber nie an die mir von Schorlemmer octroyirte „directe Verbindung von Chlor und Kalk, die sich durch Säuren wieder in ihre Bestandtheile zerlegt," gedacht.

Wenn Odling sagt, die eine Werthigkeit des Calciums sei durch unterchlorige Säure (ClO?) gesättigt, so ist das wohl nur ein Irrthum; nach dieser Theorie wären ja auch Chlor und Salzsäure identisch.

Die Darstellungsmethoden der unterchlorigen Säure sind mir vollständig bekannt gewesen. Ob sich aber die Reaction bei der Einwirkung von Chlor auf wässriges Calciumcarbonat so vollzieht, wie sie Schorlemmer angiebt, möchte ich doch bezweifeln; viel wahrscheinlicher ist es, dass sich bei der Einwirkung von Cl auf $CaOCl_2$ chlorig- und chlorsaures Calcium bildet.

Ob die bleichende Verbindung unter dem Einfluss des Wassers in $CaO_2Cl_2 + CaCl_2$ zerfällt, wie Richters und Juncker angeben,

darüber gedenke ich in nächster Zeit zu berichten. Jedenfalls hat aber W. Wolters (J. f. p. Ch. (2) 7, 468) den Nachweis geliefert, dass das durch Einleiten von Cl in verdünnte Kalkmilch erhaltene Produkt der Formel $CaOCl_2$ entspricht. Durch Schütteln mit Quecksilber erhielt er die dem angewandten Calciumoxyd entsprechende Quecksilberoxydmenge, was die Formel $CaO_2Cl_2 + CaCl_2$ unmöglich erklären kann.

Die Frage über das Wesen des Chlorkalks ist doch wohl keine ganz einfache, wie aus der grossen Anzahl von Arbeiten hervorgeht, die über diesen Körper in früherer und auch wieder in neuester Zeit veröffentlicht worden sind.

Neustadt-Eberswalde, kgl. Laboratorium der Forstacademie, den 1. März 1874.

87. A. Bauer: Zur Kenntniss des Ammoniaksodaprozesses.

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

Der Ammoniaksodaprozess, der von Solvay & Co. in Couillet mit Erfolg in die Industrie eingeführt wurde, beruht bekanntlich auf der Bildung von schwerlöslichem Natriumbicarbonat durch die Einwirkung von Ammoniumbicarbonat auf eine wässerige Lösung von Natriumchlorid. Diese Umsetzung geht jedoch, wie schon Schloesing und Rolland[1]) gezeigt haben, nicht vollständig vor sich, und es ergiebt sich immer ein Verlust, der etwa ein Drittheil der angewendeten Kochsalzmenge beträgt. Als Ursache hierfür haben die genannten Forscher den Umstand angegeben, dass das entstehende Natriumbicarbonat nicht ganz unlöslich sei und sich daher nicht vollständig ausscheidet.

Ich glaube, dass hier noch ein anderer, bisher nirgends hervorgehobener Umstand von Belang ist, nämlich die Fähigkeit des Natriumbicarbonates (und Natriumcarbonates), sich mit Salmiak zu Ammoniumbicarbonat und Chlornatrium umzusetzen, worauf ich in einem Berichte über die chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung 1873[2]) aufmerksam gemacht habe. Dass diese Umsetzung wirklich und zwar unter den verschiedensten Umständen vor sich geht, habe ich an einigen Versuche ersehen, die ich angestellt habe, und die ich in Folgendem mittheilen will, da sie mir für den vorliegenden Fall nicht ganz unwichtig erscheinen.

Natriumbicarbonat wurde in einer Salmiaklösung gelöst und, um alles etwa vorhandene Monocarbonat in Bicarbonat umzuwandeln, ein

[1]) Annales de Chimie et de Physique. (IV). XIV, p. 5.
[2]) Wien, Verlag der K. K. Hof- und Staatsdruckerei. 1874.

Strom von Kohlensäure durchgeleitet, wobei sich in der That nach einiger Zeit eine Spur Natriumbicarbonat ausschied. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde nun der freiwilligen Verdunstung bei einer Temperatur von 8—15° C. überlassen, wobei sich, nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hatte, schöne Kochsalzkrystalle ausschieden, deren Menge rasch zunahm, sodass leicht nachgewiesen werden konnte, dass alles als Bicarbonat in Lösung gebrachte Natrium in Chlornatrium übergegangen war.

Derselbe Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass das Verdampfen der Lösung in einer grösseren Glasschale vorgenommen wurde, in welche man beständig einen Kohlensäurestrom leitete, sodass die Verdampfung in einer Atmosphäre dieses Gases erfolgte. Das Resultat war dasselbe, wie oben. Alles Natrium krystallisirte als Chlorid.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Umsetzung des Natriumbicarbonates mit Salmiak erst beim Eindampfen in der ganz concentrirten Lösung vor sich ging, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass man eine nicht völlig concentrirte Lösung von Natriumbicarbonat und Salmiak mit Kohlensäure sättigte und hierauf einer Temperatur von 15° C. unter Null aussetzte, wobei die Ausscheidung von Krystallen beobachtet wurde, die sich als Ammoniumbicarbonat erwiesen, welches also durch Umsetzung aus dem Natriumbicarbonat entstanden sein musste.

Es geht daraus hervor, dass bei niedriger Temperatur und in wässeriger Lösung der folgende Prozess vor sich geht:

$$CO\begin{cases}O.Na\\O.H\end{cases} + NH_4Cl = CO\begin{cases}O\,NH_4\\O\,H\end{cases} + NaCl.$$

Dieser Prozess geht aber in wässeriger Lösung auch bei höherer Temperatur vor sich, so z. B., wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre eine Lösung von Natriumbicarbonat mit Salmiak erhitzt und die Spitze der Röhre in's Freie ragt. Man findet dann das Ammoniumbicarbonat nach der Spitze sublimirt und das Natrium als Chlornatrium in der Lösung.

Wir sind auf diese Thatsachen bei Versuchen aufmerksam geworden, welche wir angestellt haben, um aus Chlorkalium, mittelst Ammoniumbicarbonat, Kaliumbicarbonat darzustellen. Dies gelang bei Anwendung eines Ueberdruckes von ½ Atmosphäre leicht; aber, da das Kaliumbicarbonat leichter löslich ist, als das entsprechende Natriumsalz, so schieden sich nur circa 22 pCt. des angewendeten Chlorkaliums als Bicarbonat aus, während der Rest in Lösung blieb und, der Verdampfung überlassen, kein Kaliumcarbonat, sondern Kaliumchlorid lieferte.

---

88. R. Blochmann: Ueber die Bestimmung des Acetylens in Gasgemischen und die Zusammensetzung des Acetylenkupfers.

(Eingegangen am 2. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unmittelbar nach der Entdeckung des Acetylens durch Berthelot im Jahre 1860 schlug Bacaloglo[1]) vor, dasselbe bei der Gasanalyse nach Bunsen's gasometrischen Methoden mit zu berücksichtigen und rechnete die betreffenden Formeln zu diesem Zwecke um. Eingehendere Betrachtungen, die ich in der nächsten Zeit in den Ann. f. Ch. u. Ph. zu besprechen gedenke, haben mir jedoch gezeigt, dass man bei der Analyse des Leuchtgases wenigstens diesem Vorschlage nicht Folge leisten darf.

Berthelot[2]) und Landolt[3]) haben bereits directe quantitative Bestimmungen des Acetylens im Leuchtgase ausgeführt. Sie leiteten dasselbe durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, zersetzten den erhaltenen Niederschlag und bestimmten das Volum des freiwerdenden Acetylens.

Wo es sich um die Bestimmung von geringen Mengen Acetylen handelt, bietet diese Methode Schwierigkeiten, da in den Sperrflüssigkeiten leicht etwas Gas absorbirt bleibt; ich hoffte daher durch eine Kupferbestimmung des erhaltenen Acetylenkupfers rascher zum Ziele zu kommen, vorausgesetzt, dass dasselbe eine constante Verbindung sei. Die merkwürdigen Verbindungen aber, welche entstehen, wenn Acetylen und ähnliche Kohlenwasserstoffe mit den ammoniakalischen Lösungen bestimmter Metalloxyde zusammengebracht werden, bedürfen noch in mancher Hinsicht der Aufklärung. Für das Kupferacetylen stellte Berthelot anfangs die Formel $C_2CuH + nCuO$[4]), später $(2C_2Cu_2H)O$[5]) auf, Reboul[6]) schrieb ihr die Zusammensetzung C_2HCu zu; für das Silberacetylen gab Miasnikoff[7]) die Formel C_4H_4Ag, während Berend[8]) nach Reboul's ungefährer Silberbestimmung $\begin{matrix} C_2HAg \\ C_2HAg \end{matrix} + Ag_2O$ berechnete.

Vollständige Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, leichte Zersetzbarkeit durch Säuren, Unbeständigkeit beim längeren Liegen an der Luft sind Eigenschaften dieser Körper, welche die Reindarstellung

---

[1]) J. pr. Ch. LXXXI, 69.
[2]) Compt. rend. LIV, 1070; J. pr. Ch. LXXVI, 498.
[3]) Berggeist 1864, No. 335; Dingl. pol. J. CLXXIV, 460.
[4]) Compt. rend. LIV, 1044; Ann. Ch. u. Ph. CXXIII, 214.
[5]) Compt. rend. LXII, 455; Ann. Ch. u. Ph. CXXXVIII, 245; CXXXIX 150, 374.
[6]) Compt. rend. LIV, 1229; Ann. Ch. u. Ph. CXXIV, 267.
[7]) Ann. Ch. u. Ph. CXVIII, 330.
[8]) Ann. Ch. u. Ph. CXXXV, 258.

erschweren; die Explosibilität bereitet analytische Schwierigkeiten, und dies erklärt zum Theil die widersprechenden Angaben.

Von dem Kupferacetylen, das mit aller Sorgfalt dargestellt wurde, habe ich eine grössere Anzahl Elementaranalysen und Kupferbestimmungen ausgeführt und hierbei übereinstimmende Resultate erhalten. Dieselben führen zu der empirischen Formel $C_2 H_2 Cu_2 O$, die man am einfachsten in:

$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ (CCu_2OH) \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C \\ \vdots \\ C \end{matrix} > Cu_2 + H_2O$$

auflösen könnte.

Die Bildung der Kupferverbindung in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erklärt sich hiernach leicht folgendermaassen:

$$Cu_2Cl_2,\ 2NH_3 + H_2O + C_2H_2 = C_2H_2Cu_2O + 2NH_4Cl.$$

Die Zersetzung derselben durch Mineralsäuren würde ausgedrückt werden durch:

$$C_2H_2Cu_2O + 2HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O.$$

Zwei Silberbestimmungen des Acetylensilbers stimmten für die analoge Formel $C_2H_2Ag_2O$.

Das zur Darstellung der analysirten Verbindungen angewandte Acetylen war aus Aethylenbromid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge dargestellt.

Ich zog es daher vor, nach der Ermittelung der procentischen Zusammensetzung des Acetylenkupfers das Acetylen in Gasgemischen aus dem Kupfergehalt des beim Durchleiten durch eine ammon. Kupferchlorürlösung erhaltenen Niederschlages zu bestimmen. Es ist hierbei nöthig, dass man grosse Sorgfalt auf das Auswaschen des Niederschlages verwendet, indem man dasselbe mit warmem ammoniakalischem Wasser solange fortsetzt, bis das Waschwasser sich nicht mehr blau färbt und nicht mehr auf Chlor reagirt. Alsdann löst man den Niederschlag vom Filter, übergiesst ihn im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht.

Hiernach habe ich zwei parallele Acetylenbestimmungen des Königsberger Leuchtgases vom 24. Februar d. J. ausgeführt und den Gehalt an Acetylen zu 0.063 und 0.064 Vol. Proc. gefunden Zur Bestimmung dienten nicht viel über 10 Liter Leuchtgas. Landolt fand 1864 im Bonner Leuchtgas 0.07 Vol. Proc., Berthelot führt den Gehalt des Pariser Leuchtgases an Acetylen nur ungefähr einige Zehntausendtel kaum übersteigend auf

Dass durch eine zurückgeschlagene Flamme des Bunsen'schen Brenners reichliche Mengen von Acetylen gebildet werden, gab Rieth[1]) zuerst an. Eine Analyse der Verbrennungs- und Zer-

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, S. 598.

setzungsgase einer solchen Flamme, die vor dem Zurückschlagen $0^m.120$ gross war, und bei welcher der Luftzutritt so regulirt wurde, dass die letzte Spur des leuchtenden Theils soeben verschwunden war, theilte ich früher [1]) mit. Nach den gasometrischen Methoden fand ich in denselben 0,96 Vol. Proc., nach einer Kupferbestimmung 0.80 Vol. Proc. Acetylen, also etwa das 12fache von dem des ursprünglichen Gehaltes.

Universitätslaboratorium zu Königsberg i. Pr., 28. Februar 1874.

---

89. Th. Zincke: Ueber die Bildung von Anthracen aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach den Untersuchungen von Limpricht bildet sich bei der Einwirkung von überhitztem Wasser auf Benzylchlorid neben kleinen Mengen von Benzyläther hauptsächlich Anthracen und ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, welcher von Limpricht nicht näher untersucht wurde. Van Dorp hat kürzlich diese Versuche wiederholt und, soweit es das Anthracen und den zweiten Kohlenwasserstoff angeht, bestätigt; er hat zugleich nachgewiesen, dass der Letztere identisch mit dem von mir entdeckten Benzyltoluol ist.

Limpricht drückte seiner Zeit die Bildung jener beiden Kohlenwasserstoffe durch die Gleichung:

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

aus, ohne indessen näher auf den Mechanismus der Reaction einzugehen; auch van Dorp lässt diese interessante Frage ganz unberührt; er weist nur darauf hin, dass die Reaction complicirter sein müsse, als obige Gleichung es ausdrückt. Eine Erklärung der Bildung jener beiden Kohlenwasserstoffe aus dem Benzylchlorid ist bislang nur von Graebe und Liebermann, gelegentlich der Aufstellung ihrer beiden Anthracenformeln, versucht worden; aber gegen die von denselben gegebenen Ausführungen lassen sich doch mancherlei theoretische Bedenken erheben. Für mich ist die Entstehung der beiden Kohlenwasserstoffe stets ein Räthsel gewesen, dessen Lösung ich seit Auffindung meiner Zinkreaction mehrfach angestrebt habe. Bereits auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig habe ich darauf hingewiesen, dass die Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid wohl analog der Zinkreaction verlaufen dürfte, und dass, wenn dieses wirklich der Fall sei, die damals gültige Anthracenformel geändert werden müsse.

---

[1]) Diese Berichte VI, 1402.

Selbstverständlich kann bei einer derartigen Auffassung der Reaction von einer direkten Bildung des Anthracens und des Benzyltoluols keine Rede sein, beide Kohlenwasserstoffe können dann nur als Produkte secundärer Reactionen auftreten. Dass dieses in der That der Fall ist, wurde mir sofort nach Wiederholung der Limpricht'schen Versuche klar; aber ich konnte doch die Zersetzung nicht genauer verfolgen, und erst meine in grösserem Maassstabe in Gemeinschaft mit Hrn. Weber unternommene Versuche haben die Sache etwas klarer gemacht. Auf eine ausführliche Darlegung dieser Versuche kann ich hier jedoch nicht eingehen, ich behalte dieselbe einer weiteren Publication in den Annalen vor und will mich hier mit der kurzen Angabe der Beobachtungen und der Schlussfolgerungen, welche ich daraus ziehen zu dürfen glaube, begnügen.

Die Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid verläuft thatsächlich ganz analog der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen; das Wasser spielt in erster Linie eine einleitende Rolle. Die Reaction beginnt demnach zwischen 2 Mol. Benzylchlorid in der Weise, dass der Benzolkern des einen Moleküls 1 H verliert, das andere Molekül dagegen 1 Cl, welche beide als Salzsäure austreten, während zugleich das Chlorid: $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2Cl$ gebildet wird. Letzteres kann nun in verschiedener Weise weiter in Action treten: es kann zunächst unter HCl-Verlust sich in sich selbst condensiren und reinen Kohlenwasserstoff $C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2$ geben; es kann ferner in der oben beschriebenen Weise mit 1 Mol. Benzylchlorid reagiren und ein complicirteres Chlorid

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2Cl$$

liefern, welches dann seinerseits wieder dieselbe Reactionserscheinungen zeigen wird, wie das Chlorid zweiter Ordnung. Durch einfachen HCl-Austritt können also einerseits Kohlenwasserstoffe von der Formel nC_7H_6, andererseits aber Chloride von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}Cl$, $C_{21}H_{19}Cl$, $C_{28}H_{25}Cl$ u. s. w. entstehen.

In zweiter Linie veranlasst dann das Wasser noch, besonders bei höherer Temperatur und längerer Dauer der Einwirkung, eine andere Reaction: es wirkt zersetzend auf die entstandenen Chloride ein und verwandelt einen Theil derselben in die zugehörigen Alkohole oder Aether. Das Endprodukt der ganzen Reaction ist also ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, Chloride, Alkohole oder Aether, deren Molekulargewicht mit der Dauer der Reaction steigt. Ich will nun gleich hier bemerken, dass es mir keineswegs gelungen ist, die oben angedeuteten Körper zu trennen und zu isoliren; ausser dem Chloride $C_{14}H_{13}Cl$ und einem hochsiedenden Kohlenwasserstoffe habe ich keine gut charakterisirten Verbindungen erhalten; aber alle

meine Beobachtungen sprechen für den oben erörterten Verlauf der Reaction. Ich habe mich ferner davon überzeugt, dass in dem Rohprodukt kein Anthracen und kein Benzyltoluol enthalten ist, sondern dass sich beide Kohlenwasserstoffe erst bei der Destillation desselben bilden.

Die Art und Weise dieser Bildung ist freilich eine so eigenthümliche und complicirt verlaufende, dass sie auf theoretischem Wege nicht wohl gefunden werden konnte. Das Anthracen entsteht bei der Destillation seiner Hauptmenge nach entschieden erst in zweiter Linie; es ist kein direktes Zersetzungsprodukt, sondern verdankt seine Bildung einem vorher entstehenden sehr complicirten Kohlenwasserstoff, welcher unter dem Einfluss der Wärme sich in Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe spaltet. Das Benzyltoluol ist dagegen ein direktes Zersetzungsprodukt, es bildet sich vorzugsweise aus dem Chlorid $C_{14} H_{13} Cl$, welches in Salzsäure, Benzylchlorid, Benzyltoluol und Kohlenwasserstoffe von hohem Molekulargewicht zerfällt; in kleinerer Menge scheint es ausserdem noch neben dem Anthracen bei der Zersetzung dieses Letzteren zu entstehen.

Der ganze Bildungsprocess des Anthracens und Benzyltoluols aus dem Benzylchlorid lässt sich in der folgenden Weise ausdrücken:

Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser entstehen die oben erwähnten Körper, unter denen das Chlorid $C_{14} H_{13} Cl$, welches im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei 204—206° siedete, und Kohlenwasserstoffe von hohem Siedepunkt (gegen 280° und über 300° im Vacuum) vorherrschen, während die sauerstoffhaltigen Körper nur in geringerer Menge darin enthalten sind. Bei der Destillation dieses Rohproduktes, welches in allen Fällen durch einen Wasserdampfstrom von unzersetztem Benzylchlorid befreit worden war, treten, wenn das Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen wird, hauptsächlich Salzsäure, Wasser, Benzylchlorid, Benzyltoluol und harzige oder dickflüssige Kohlenwasserstoffe auf, welche bei weiterer Erhitzung Anthracen und Toluol neben geringen Mengen anderer Substanzen gaben Ein kleiner Theil dieser harzigen oder dickflüssigen Kohlenwasserstoffe, welche durch Zersetzung das Anthracen liefern, ist vielleicht schon in dem Rohprodukt enthalten; jedenfalls stehen Letztere den direkt aus Benzylchlorid gebildeten Kohlenwasserstoffen nahe; sie werden, wie diese der Formel $n C_7 H_6$ entsprechen und sich nur durch ihr Molekulargewicht unterscheiden.

Ganz besonders leicht kann man die geschilderte Zersetzung bei der Destillation im Vacuum verfolgen; hier ist die Zersetzung des Chlorids $C_{14} H_{13} Cl$ eine weniger energische, die Salzsäurebildung tritt mehr in den Hintergrund; Wasser, Benzylchlorid und Benzyltoluol, sowie die harzigen Kohlenwasserstoffe werden aber reichlich gebildet. Letztere erhält man in der Regel als feste, colophonium-

artige Massen, welche unter 100° schmelzen und dabei angenehm aromatisch riechen, im Vacuum unzersetzt kochen, beim Erhitzen unter atmosphärischem Druck aber sofort die Spaltung in Anthracen und Toluol erleiden.

Auch das Chlorid $C_{14} H_{13} Cl$, wie ich es bei den Destillationen im Vacuum erhielt, zeigt, wie schon oben erwähnt, ähnliche Zersetzungserscheinungen; unter Luftdruck erhitzt, lieferte es HCl, Benzylchlorid, Benzyltoluol und einen Rückstand, der später Anthracen und Toluol giebt. Destillirt man das Chlorid im Vacuum, so findet dieselbe Zersetzung, aber bei weitem langsamer statt; ein Theil desselben destillirt unzersetzt über, der grössere Theil wird jedoch in der angegebenen Weise zersetzt, sodass man bei jeder Rectification des Chlorids grosse Mengen der harzigen Kohlenwasserstoffe erhält, die dann natürlich wieder Anthracen und Toluol liefern.

In geringer Menge bilden sich noch bei der Destillation des Rohproduktes verschiedene andere Körper, so unter andern ein im Vacuum (20—30 Mm. Druck) bei 264—267° siedender Kohlenwasserstoff, ferner in sehr geringer Menge ein fester, niedrig schmelzender Kohlenwasserstoff und kleine Mengen von Bittermandelöl und Anthrachinon, welche beide wohl als Zersetzungsprodukte der aus dem Benzylchlorid entstandenen sauerstoffhaltigen Körper anzusehen sind.

Das Anthracen ist also, wie aus diesen Versuchen mit Sicherheit geschlossen werden kann, nichts Anderes, als ein Spaltungsprodukt eines höheren Kohlenwasserstoffs, welchem wahrscheinlich die Formel: $n C_7 H_6$ zukommt.

Ganz ähnliche Spaltungen zeigen nun auch die höheren Kohlenwasserstoffe, welche neben Benzylbenzol oder Benzyltoluol bei der Einwirkung von Zink auf Gemische von Benzol oder Toluol mit Benzylchlorid entstehen; Hr. Weber hat beim Studium derselben gefunden, dass sie sich ziemlich glatt in Anthracen und Toluol spalten, die Arbeit ist jedoch noch nicht völlig abgeschlossen, und ich kann erst später eingehender darüber berichten. Auch die in der Technik bei der Darstellung des Anthracens aus Steinkohlentheer gemachten Beobachtungen sprechen dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht als solcher im Theer enthalten, sondern sich erst bei der Destillation desselben bildet, und wahrscheinlich werden eine Menge der aus dem Theer dargestellten Körper analogen Spaltungen höherer Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung verdanken. Ich hoffe, dass ein schon begonnenes Studium der höheren Steinkohlentheerkohlenwasserstoffe hierüber einigen Aufschluss geben wird. Auch das von van Dorp aus dem Chlorid des Xylols durch Erhitzen mit Wasser dargestellte Dimethylanthracen erscheint jetzt in einem ganz anderen Lichte; bei seiner Bildung werden ohne Frage die vorhin beschriebenen Processe eintreten, und die Entstehung eines Dimethylanthracens hat unter

diesen Umständen wenig Wahrscheinlichkeit für sich. In der That ist es van Dorp nicht gelungen, das Dimethylanthracen so umzuwandeln, wie es ein Körper von jener Zusammensetzung verlangt.

Was schliesslich noch das bei den obigen Zersetzungen entstehende Benzylcoluol anbetrifft, so hat bereits van Dorp nachgewiesen, dass es bei der Oxydation α-Benzoylbenzoësäure liefert; ich kann diese Angaben bestätigen und füge noch hinzu, dass neben der α-Benzoylbenzoësäure eine kleine Menge einer zweiten Säure entsteht, welche anscheinend mit der β-Benzoylbenzoësäure identisch ist.

Ich werde in nächster Zeit diese Säure etwas genauer untersuchen und zugleich das Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ in grösserer Menge darstellen, um dasselbe eingehender zu studiren und, wenn möglich, in den betreffenden Alkohol überzuführen.

---

90. Rud. Fittig: Ueber die Umwandlung der Diazonitrobenzole in Nitrophenole.

(Eingegangen am 3. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In meiner letzten Mittheilung (diese Ber. VII, 179) habe ich gezeigt, dass die Angaben von Griess und v. Richter, nach welchen die Diazonitrobenzole mit siedendem Wasser nicht in Nitrophenole übergehen sollen, hinsichtlich der aus Dinitrobenzol entstehenden Verbindung ungenau sind. Ich kann heute weiter mittheilen, dass nach Versuchen, welche Hr. Gustav Abel auf meine Veranlassung ausführte, auch die Salpetersäure-Diazoverbindung aus dem bei 146° schmelzenden Nitranilin (aus Nitroacetanilid) beim Kochen mit Wasser in Nitrophenol übergeht. Allerdings verläuft die Reaction auch hier nicht ganz glatt; die Abscheidung harziger Produkte, welche schon Griess beobachtete, lässt sich wohl kaum ganz vermeiden; allein aus dem Filtrat davon wird durch Schütteln mit Aether eine ansehnliche Menge von Nitrophenol ausgezogen, und dieses kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit der grössten Leichtigkeit absolut rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt der in sehr langen farblosen Nadeln krystallisirten Verbindung lag bei 114°. Es war demnach, wie zu erwarten stand, die länger bekannte nicht flüchtige Modification des Nitrophenols entstanden.

Die Zusammengehörigkeit des bei 146° schmelzenden Nitranilins und des bei 114° schmelzenden Nitrophenols ist schon durch so viele Versuche nachgewiesen, dass dieser neue Uebergang nur in so fern für die Stellungsfrage noch von Interesse sein kann, als er zeigt, dass bei der Zersetzung der Diazoverbindungen mit Wasser die Reaction in normaler Weise verläuft, und dass die Diazonitrobenzole nicht, wie

man bislang annehmen musste, eine Ausnahme von der allgemeinen Regel bilden.

Tübingen, den 28. Februar 1874.

---

91. Oscar Brefeld: Untersuchungen über Alkoholgährung.

(Eingegangen am 3. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten (VII. Jahrgang, No. 3) findet sich eine kurze Besprechung meiner Untersuchungen über Alkoholgährung, welche ich in einem Vortrage in der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg im Juli 1873 und in einer ausführlichen Abhandlung in den landw. Jahrbüchern (III. Jahrgang, I. Heft) mitgetheilt habe. Sie giebt mir die Veranlassung, die Hauptergebnisse meiner Untersuchungen der Gesellschaft in kurzer Fassung zur Kenntniss zu bringen.

1) Die Alkoholhefe „*Saccharomyces*," welche in Flüssigkeiten, vorzugsweise in zuckerhaltigen Pflanzensäften, lebt, hat zu ihrer vegetativen Entwickelung und Vermehrung die Mitwirkung des freien Sauerstoffs in der gleichen Weise nöthig, wie alle andern Pflanzen.

2) Bei Luftabschluss, beim Abschluss von freiem Sauerstoff, kann die Hefe in ihren Nährlösungen nicht wachsen und sich vermehren.

Durch diese zwei, über jeden Zweifel hinaus sicher gestellten Thatsachen sind die Theorien Pasteur's über die Alkoholgährung einfach und natürlich widerlegt. Pasteur meinte, dass die Hefe im Gegensatze zu allen anderen Organismen die Fähigkeit besitze, statt des freien Sauerstoffes den gebundenen Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verbindungen (wie z. B. Zucker) für ihre Entwickelung und Vermehrung zu entnehmen, und er gründet auf diese von ihm der Hefe zuerkannte, in der Wirklichkeit aber garnicht existirende Eigenthümlichkeit der Hefe „vom gebundenen Sauerstoff vegetiren und wachsen zu können" seine durchaus unrichtige Theorie der Alkoholgährung.

3) Die Hefe hat aber im Gegensatze zu den anderen Pflanzen eine höchst bemerkenswerthe Eigenschaft. Sie ist, wenn sie sich in Nährlösungen befindet, wo sie wachsen kann, durch eine grosse Anziehung zum freien Sauerstoff ausgezeichnet. Sie vermag in einem kleinen Tröpfchen Nährlösung zu wachsen, welches ganz von Kohlensäure umgeben ist, die weniger als $\frac{1}{6000}$ Volumen freien Sauerstoff enthält, und aus dieser den Sauerstoff vollständig aufzugähren. (Die Hefe ist durch diese Eigenschaft als ein äusserst feines Reagens auf freien Sauerstoff anzusehen.)

4) Diese Anziehung zum freien Sauerstoff, diese Fähigkeit der Hefe, den freien Sauerstoff in ihren Nährlösungen schnell und vollständig zu ihrer Entwickelung an sich zu ziehen, kommt unter allen anderen Pflanzen nur noch einem Schimmelpilze — dem *Mucor racemosus* — zu, von dem es bekannt ist, dass er ebenso, wie die Hefe, Alkoholgährung in Zuckerlösungen zu erregen vermag.

5) Durch die starke Anziehung der wachsenden Hefe zum freien Sauerstoff, verbunden mit ihrer Eigenthümlichkeit, in Flüssigkeiten zu leben, sehr schnell zu wachsen und sich zu vermehren, tritt in den flüssigen Medien, worin die Hefe wächst und sich vermehrt, leicht und schnell die Verzehrung und Mangel an freiem Sauerstoff und damit die Erscheinung der Gährung durch Hefe ein.

6) Beide Vorgänge, Wachsthum und Vermehrung der Hefezellen ohne Gährung und ausschliessliche Gährung ohne Wachsthum und Vermehrung, lassen sich leicht und sicher von einander trennen. Unter den geeigneten Umständen, bei normaler Ernährung, und Sauerstoffzufuhr, wächst und vermehrt sich die Hefe, ohne Gährung zu erregen; in einer Zuckerlösung dagegen bei vollkommenem Luftabschluss gährt sie, ohne zu wachsen und sich zu vermehren, indem sie bis zu ihrem Tode eine enorme Menge von Zucker in die bekannten Factoren spaltet, unter bedeutender Gewichtsabnahme ihrer eigenen Substanz. (Die bei dem letzten Vorgange abgeschiedene und unter geeigneten Vorsichtsmassregeln gewonnene Kohlensäure ist von einer Reinheit, wie sie sonst nicht gewonnen werden kann; in jedem anderen Falle liessen sich durch das sehr empfindliche Reagenz der wachsenden Hefezellen spurenweise Beimengungen von Luft, resp. von freiem Sauerstoff mikroskopisch-analytisch in der Kohlensäure nachweisen.)

7) In den Nährlösungen für Hefe, welche (z. B. in den Brauereien) in der Technik angewendet werden, welche mit ihrer Oberfläche der Luft ausgesetzt sind, erfolgt Wachsthum und Vermehrung der Hefe und Gährung an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit nebeneinander, die Gährung dort, wo der freie Sauerstoff verzehrt ist, das Wachsthum dort, wo er noch vorhanden und von Neuem zutreten kann.

8) Die Gährung ist der Ausdruck eines anormalen, unvollkommenen Lebensprozesses, bei welchem die zur Ernährung der Hefe nothwendigen Stoffe — Zucker, stickstoffhaltige und mineralische Bestandtheile und freier Sauerstoff — nicht alle gleichzeitig und harmonisch zusammenwirken zum Wachsthum der Hefe. Der hierbei allein oder im Missverhältniss zu den übrigen Nährstoffen aufgenom-

mene Zucker wird von der lebenden Hefezelle, in Kohlensäure und Alkohol u. s. w. zersetzt, wieder ausgeschieden.

9) Die Hefe vermag diesen anormalen Lebensprozess unter langsamer Abschwächung ihrer Lebenskraft wochenlang fortzusetzen. Allmählich gährt sie sich zu Tode, wenn der Zuckergehalt der Nährlösung weiter reicht, als ihre Lebenskraft. Ist dies nicht der Fall, der Zucker der Nährlösung verzehrt, aber die Kraft der Hefe nicht erschöpft, so vermag sie wenigstens 9 Monate lebenskräftig in der Flüssigkeit auszudauern.

Aus den oben hervorgehobenen Lebenseigenthümlichkeiten der Hefe: 1) in Flüssigkeiten zu leben und 2) aus diesen den freien Sauerstoff schnell und vollständig aufzunehmen, geht ganz natürlich hervor, dass sie vor allen anderen Organismen durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, sich selbst in anormale Lebensverhältnisse zu bringen und unter langsamem Absterben Gährung zu erregen. In wie weit es nunmehr möglich wird, durch Anwendung geeigneter Mittel die im Prinzip gleiche Erscheinung der Gährung bei anderen lebenden Pflanzen künstlich hervorzurufen, werde ich demnächst der Gesellschaft mitzutheilen mir erlauben.

Die Resultate der Untersuchung sind für die Technik von grösster Tragweite; sie werden es möglich machen, dieselbe aus den Windeln der Empirie zu befreien und in rationelle Bahnen zu leiten, Missbräuche abzuschaffen (unter welchen z. B. ein Lüften des Mostes während der Gährung, wie ich nachdrücklich in meiner Arbeit betont habe, in erster Linie steht) und Neuerungen und Verbesserungen einzuführen.

Die von Hrn. J. Moritz erhobenen Einwendungen und die Deutung seiner beiden Versuche gegenüber den hier mitgetheilten, im Wege neuer und wissenschaftlich exacter Methode gefundenen Thatsachen beweisen, dass derselbe meine Arbeiten ebenso oberflächlich gelesen, als unrichtig verstanden hat. Ich würde sie ignorirt haben, wenn ich sie nicht in einer wissenschaftlich so hochstehenden Zeitschrift, wie diese Berichte sind, angetroffen hätte und darum annehmen durfte, in der Mittheilung des wahren Sachverhaltes, unter Hinweis auf meine ausführlichen Publicationen, dem Interesse der Zeitschrift und ihres zahlreichen Leserkreises zu dienen.

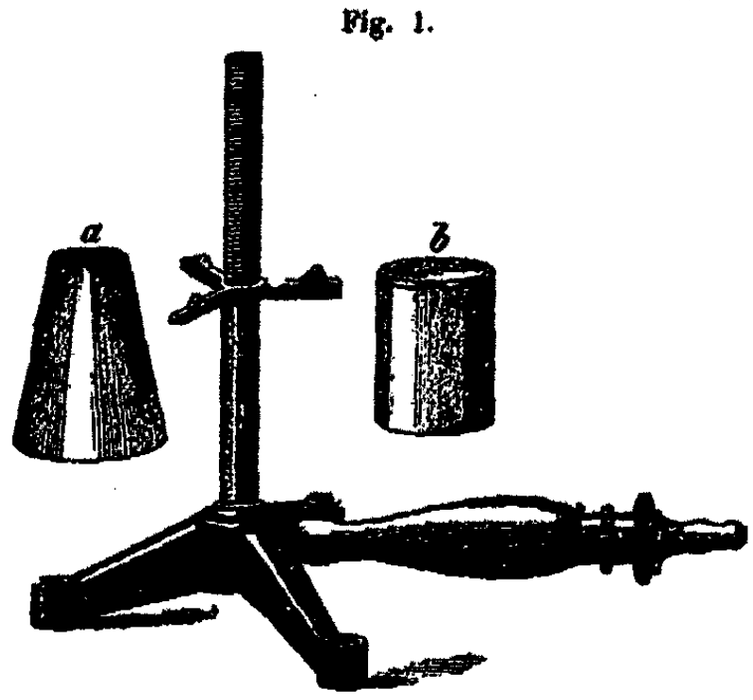
Würzburg, botanisches Institut, den 26. Februar 1874.

92. Rob. Muencke: Ein Universalbrenner.

(Eingegangen am 5. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem gusseisernen Fuss (Fig. 1) ist oben das einfache, mit Schraubengewinde und Stern versehene Brennerrohr, seitlich der Handgriff zum Tragen des Brenners eingeschraubt, der, ausser der Vorrichtung zur Regulirung der Flamme, auch die Hülse für die Reductionsflamme trägt. Die Regulirung der Flamme bewirkt man durch langsames Drehen des grösseren Ringes um seine Axe, der bei einer Drehung von 90° den Zutritt des Gases vollständig abschliesst, bei einer geringeren Drehung eine grössere oder kleinere Flamme zulässt und selbst bei der kleinsten Flamme ein Zurückschlagen verhindert.

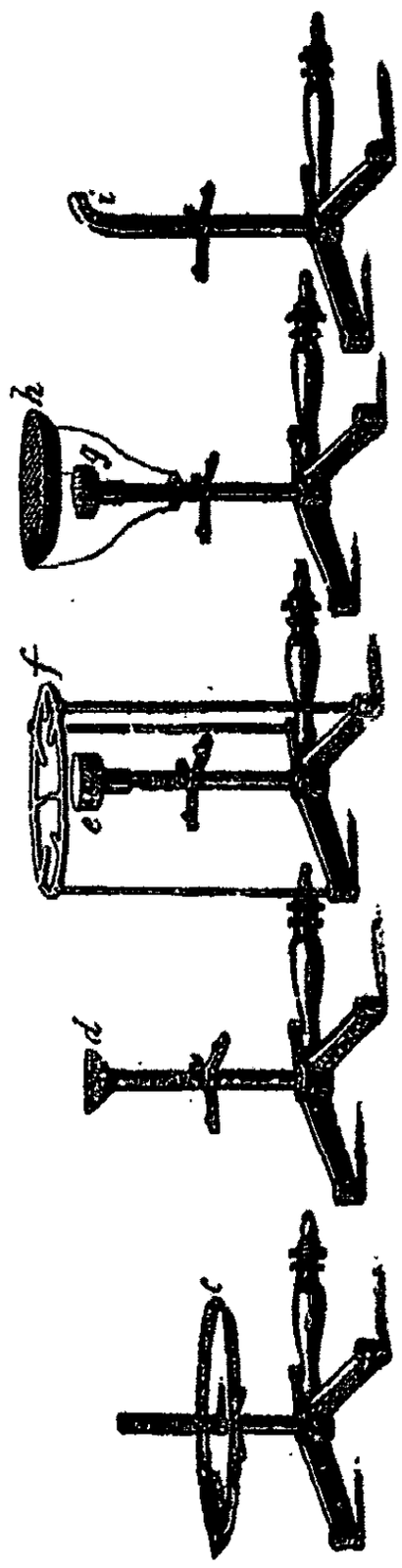
Fig. 1.



Der Griff gestattet nicht nur eine bequeme Handhabung des Brenners selbst und der Flammen-Regulirung, zumal wenn der Brenner unter einem Dreifuss steht, sondern ermöglicht auch eine bessere Erhaltung der Gasausströmungsspitze, als dies bei den gewöhnlichen Brennern der Fall ist, wo diese Spitze sich im unteren Theil des Brenners befindet und hier von in die Brennerröhre, durch Bersten von Gefässen, gelangten Flüssigkeiten sehr gefährdet wird. Um die Anwendung des Brenners möglichst zu vervollständigen, sind demselben folgende Aufsätze beigegeben (Fig. 2):

Conischer, oben und unten offener Schornstein *a*; — cylindrischer, oberhalb mit Drahtnetz versehener Schornstein *b*; — Porcellanteller *c*, zum Sammeln der beim Erhitzen herabfallenden Substanzen; — Flachbrenner *d*, er dient zum Erhitzen längerer Stellen der Glasröhren; — Kronenbrenner *e*, mit seinen seitlichen Oeffnungen einen Kranz kleiner Flammen erzeugend; — messingener Dreifuss *f*, mit massivem Sternring, dessen Füsse in die 3 Bohrungen des eisernen Fusses passen,

Fig. 2.



und der als Träger für Schalen, Casserollen, Kochgefässe u. s. w dient; — Siebbrenner *g*, der auf seiner oberen Fläche eine grosse Anzahl kleiner Löcher trägt und dadurch eine Vertheilung der Flamme bedingt; — Träger *h*, zum Tragen von Drahtnetzen, Dreiecken, Schälchen u. s. w.; — gekrümmter Aufsatz *i*, unentbehrlich bei vielen chemischen, physikalischen und pharmaceutischen Arbeiten, bei denen es nicht umgangen werden kann, dass bei Anwendung von gewöhnlichen Brennern die zu schmelzenden Substanzen in die Brennerröhre dringen.

Der Universalbrenner gestattet demnach jede Regulirung der Flammengrösse, selbst die Anwendung der kleinsten Flamme, ohne ein Zurückschlagen der Flamme befürchten zu lassen, und den Gebrauch der Reductionsflamme; er dient zum Erhitzen von Glasröhren, bei denen es erwünscht ist, eine längere Strecke gleichmässig zu erhitzen, gestattet vermittelst des Kronen- und des Siebbrenners eine beliebige Vertheilung der Flamme, ermöglicht durch die Aufsätze *f* und *h* die Anbringung von Schalen aller Art, Drahtnetzen, Drahtdreiecken u. s. w. und gewährt durch den gekrümmten Brenner *i* den Vortheil, schmelzende Substanzen nicht in die Brennerröhre fliessen zu lassen; er dient vermittelst des aufschraubbaren Sternes zum Träger für Schornsteine und Porcellanteller, verhindert das Eindringen von zerstörenden Flüssigkeiten in die Gasausströmungsspitze und wird durch die Aufsätze *f* und *h* in einen Gaskoch-Apparat verwandelt, der den Vortheil gewährt, den Brenner mit Dreifuss und Andampfschale u. s. w. gleichzeitig translociren zu können. Der Universalbrenner ist in vorzüglicher Ausstattung durch das Institut für mechanische Arbeiten von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, Rosenthalerstr. 40 zu beziehen.

93. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 7. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Laufe des gegenwärtig zu Ende gehenden Wintersemesters sind im hiesigen Universitätslaboratorium mehrere wissenschaftliche Arbeiten durchgeführt worden, über deren Resultate ich mir erlaube, der Gesellschaft in Folgendem kurzen Bericht zu erstatten.

I. Hr. Dr. Hermann Goldenberg war mit der Untersuchung einiger Benzoïnderivate beschäftigt, um Beiträge zur Ermittelung der Constitution dieser interessanten Körpergruppe zu liefern. Limpricht und Schwanert haben (Annalen der Chemie und Pharm. 155, 59) das Desoxybenzoïn durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 190° in Toluylen und Dibenzyl übergeführt. Da das Ausgangsmaterial nicht aus Benzoïn, sondern aus Toluylen dargestellt worden war, so schien es nicht ganz überflüssig zu sein, das Benzoïn selbst vollkommen zu reduciren. In der That liefert Letzteres bei längerem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° unter Abscheidung von sehr viel Jod eine dicke Schmiere, welche nach dem Waschen mit kohlensaurem Alkali sich in Aether klar löste und beim Verdunsten desselben ein allmählig krystallinisch erstarrendes Oel hinterliess. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper in langen, glasglänzenden, spiessigen Nadeln erhalten, welche bei 50° schmelzen und in allen Eigenschaften genau mit aus Benzylchlorür dargestelltem Dibenzyl übereinstimmten. Dieselben ergaben 91.87 pCt. Kohlenstoff und 7.52 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{14}H_{14}$ beziehungsweise 92.31 und 7.69 pCt. verlangt

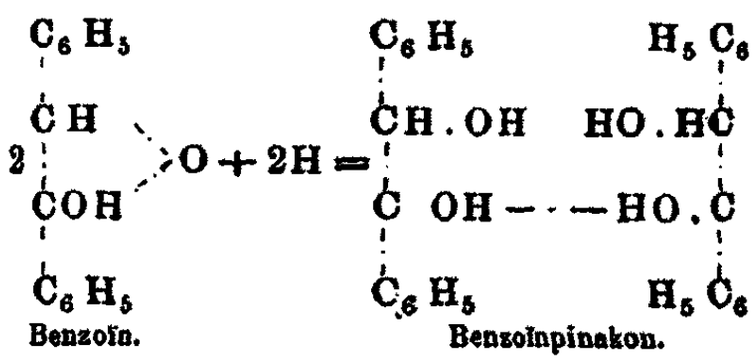
Hr. Goldenberg stellte darauf aus reinem Benzoïn nach dem von Zinin angegebenen Verfahren (Ann. der Chem. 119, 179 und 126, 218) Desoxybenzoïn (bei 54—55° schmelzende Tafeln) dar, neben welchem stets auch das in spröden Nadeln krystallisirende, bei 62° schmelzende Toluylenhydrat erhalten wurde. Beide Verbindungen liessen sich durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure sehr glatt in Dibenzyl überführen. Es ist auf diese Weise ein neuer directer Beweis dafür geliefert, dass die Structur des Kohlenstoffkernes des Benzoïns und seiner Reductionsprodukte die gleiche ist, wie diejenige des Dibenzylkernes.

Bei der Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure auf Benzoïn beobachtete Hr. Goldenberg die Bildung eines bis jetzt nicht beschriebenen Condensationsproduktes des Benzoïns, welches in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und auch von siedendem Weingeist nicht gerade sehr leicht gelöst wird. Von Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat möglichst getrennt, schmolz die neue Verbindung bei

190°, lieferte aber in diesem Zustande keine zu einer möglichen Formel stimmende Zahlen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 208° und blieb hier constant. Die Verbrennung lieferte nun 78.63 bis 78.74 pCt. Kohlenstoff und 5.81 bis 6.11 pCt. Wasserstoff. Danach besitzt der Körper die Formel $C_{28} H_{26} O_4$, welche 78.87 pCt. C und 6.10 pCt. H verlangt. Die neue Verbindung besteht aus 2 Mol. Benzoïn und 2 Atomen Wasserstoff und ist ein pinakonartiges Benzoïnderivat: Benzoïnpinakon. Die Krystalle sind lange, feine, glänzende Nadeln, welche constant bei 208° schmelzen.

Das Benzoïnpinakon bildet sich auch bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Benzoïnlösung, welche durch Salzsäure stets schwach sauer gehalten wird. Als Nebenprodukt entsteht hierbei das in grossen Tafeln krystallisirende und bei 130° schmelzende Hydrobenzoïn.

Am reichlichsten wird das Benzoïnpinakon erhalten, wenn man eine alkoholische Benzoïnlösung auf granulirtes Zink giesst und sehr allmählig mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol in kleinen Portionen hinzufügt. Die Flüssigkeit erfüllt sich dann alsbald mit einem Magma der schwer löslichen Nädelchen, deren Menge sich längere Zeit hindurch beträchtlich vermehrt. Vorgang und Constitution entsprechen folgendem Ausdruck:



II. Die HHrn. Julius Bonné und Goldenberg untersuchten ein Silberderivat des Biuretes. Finckh gab an (Annalen der Chemie u. Pharm. 124, 332), aus einem Lösungsgemisch von Biuret und Silbersulfat durch Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von der Formel des cyanursauren Silbers erhalten zu haben. Das entsilberte Filtrat schied beim Verdampfen Harnstoff und Harnstoffnitrat ab. Diese Notiz lässt manchen Zweifeln Raum, sodass eine Wiederholung des Versuches wünschenswerth erschien.

Es wurde zuerst auf die Reindarstellung des Biurets nach den Angaben von A. W. Hofmann (Berichte IV, 263) die grösste Sorgfalt verwendet. Eine gesättigte wässrige Lösung desselben wurde sodann mit viel Silbernitrat versetzt und sehr allmählig Ammoniakflüssigkeit oder verdünnte Natronlauge hinzugegeben. Dabei fiel ein

weisser, im Lichte sich schnell schwärzender Niederschlag, welcher nach dem Ansammeln und Auswaschen und Trocknen im dunklen Vacuum beim Verbrennen stets 69.5 bis 69.9 pCt. noch etwas paracyansilberhaltiges metallisches Silber hinterliess. Bei neuen Darstellungen wurde daher so verfahren, dass auf je ein Molekül Biuret die diesem Metallgehalte entsprechende Menge Silbernitrat zur Anwendung kam. Durch sorgfältiges Ausfällen mit Natronlauge gingen sowohl das Biuret, als auch das Silber vollkommen in den Niederschlag über. Im Filtrate konnte Harnstoff auf keine Weise aufgefunden werden, so dass es danach scheint, als habe Finckh harnstoffhaltiges Biuret angewendet.

Das im Vacuum vollkommen getrocknete Silberbiuret lieferte bei der Analyse 6.54 pCt. C, 1.02 pCt. H, 12.49 pCt. N und 69,62 pCt. Ag, während die am nächsten kommende Formel $C_2 H_3 Ag_2 N_3 O_2$ verlangt: 7.57 pCt. C, 0.94 pCt. H, 13.25 pCt. N, 68.13 pCt. Ag. Der Ueberschuss an gefundenem Metall, die zu geringen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff erklären sich zum grössten Theile dadurch, dass stets bei den Zersetzungen Paracyansilber entsteht, welches vom Silber getrennt und als solches unzweifelhaft erkannt werden konnte. Den sichersten Beweis dafür, dass der Niederschlag ein wirkliches Biuretderivat ist, liefert die Wiederherstellbarkeit des Biuretes aus ihm. Zu diesem Zwecke wurde das Diargentbiuret in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt. Das Filtrat wurde darauf von überschüssigem Gase befreit und gab nun sämmtliche Biuretreactionen in vorzüglicher Schönheit. Beim Eindampfen krystallisirte reines Biuret, welches bei einer Verbrennungsanalyse 23.30 pCt. C und 4.85 pCt. H gab, entsprechend den aus der Formel $C_2 O_2 N_3 H_5$ berechneten Zahlen 23.42 u. 4.80 pCt.

Das Diargentbiuret löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak, etwas auch in Natronlauge, und fällt beim Neutralisiren der Flüssigkeiten wieder aus. In feuchtem Zustande zersetzt es sich am Lichte ausserordentlich schnell; vollkommen trocken dagegen hält es sich besser. Bei der freiwilligen Zersetzung nimmt der Silbergehalt continuirlich zu, sodass sein Ansteigen bis auf 79 pCt. verfolgt wurde. Auch in diesem Zustande indessen besteht die Masse noch zum grössten Theile aus Biuretsilber, da nach der Abscheidung des Metalles durch Schwefelwasserstoff stets unverändertes Biuret in Lösung geht.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss im Oelbade auf 270 bis 280° liefert das trockne Diargentbiuret Wasser, wenig Kohlensäure und Ammoniak und einen Rückstand, welchem durch verdünnte Salpetersäure viel Silber entzogen werden kann. Das Ungelöste giebt an Ammoniak Cyansilber ab, während der letzte Rückstand Paracyansilber ist.

III. Hr Carl Zimmermann stellte aus Melamin neue Silber-

verbindungen dar. Nach der Angabe Liebig's scheidet sich aus einem heissen Lösungsgemisch von Melamin und Silbernitrat beim Erkalten ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Formel

$$C_3 N_6 H_6 . Ag NO_3$$

aus, dessen Zusammensetzung sich beim Umkrystallisiren nicht verändert. Wird nun, nach den von Hrn. Zimmermann angestellten Versuchen, diese Verbindung mit einem starken Ueberschusse kalt gesättigter Silbernitratlösung erhitzt, so löst sie sich auf, und beim Erkalten krystallisiren schöne Nadeln, welche durch Abgiessen von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurden. Dieselben sind Melamindiargentnitrat $C_3 N_6 H_6$, $2 Ag NO_3$. Durch Salzsäure zersetzt, lieferten sie eine Chlorsilbermenge, welche einem Silbergehalte von 46.12 pCt. entsprach. Beim Verbrennen und längere Zeit fortgesetztem Glühen im Luftstrome hinterliessen sie 46.21 pCt. Metall. Die obige Formel verlangt 46,35 pCt.

Uebergiesst man das Melamindiargentnitrat mit Ammoniakflüssigkeit, so zerfallen die Krystalle zu einem weissen amorphen Pulver, welches direct reines Diargentmelamin $C_3 N_6 H_4 Ag_2$ ist; denn es hinterlässt bei vollkommenem Verbrennen 63.52 pCt. Silber, während die Theorie 63.53 pCt. verlangt. Das Diargentmelamin soll zum Ausgangsmateriale für Darstellung zweifach alkylisirter Melamine gemacht werden.

IV. Hr. Carl Zimmermann hat eine ausführliche Arbeit über die Constitution des Phosphorigsäureäthylesters und der phosphorigen Säure durchgeführt. Bisher stehen sich betreffs beider noch zwei Ansichten mit nahezu gleicher Berechtigung gegenüber. Die eine leitet die phosphorige Säure und ihre Derivate von fünfwerthig gesättigtem Phosphor ab:

$$P\begin{cases} =O \\ -H \\ -OH \\ -OH \end{cases} \quad \text{und} \quad P\begin{cases} =O \\ -C_2 H_5 \\ -O . C_2 H_5 \\ -O . C_2 H_5 \end{cases},$$

während die andere in ihnen dreiwerthig gesättigten Phosphor annimmt:

$$P(OH)_3 \quad \text{und} \quad P(O . C_2 H_5)_3.$$

Für den Phosphorigsäureester muss sich die Frage, nachdem A. W. Hofmann (diese Berichte V, 104) die Alkylphosphinsäuren dargestellt hat, leicht entscheiden lassen. Enthält er fünfwerthig gesättigten Phosphor, so muss er durch Verseifung und energische Oxydation in Salze der Aethylphosphinsäure, resp. diese Säure selbst übergehen und darf durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verändert werden.

Bei der Verseifung wird reines Triäthylphosphit sehr schnell in gewöhnliche phosphorigsaure Salze verwandelt, welche aus Silberlösung

Metall reduciren und in das schwer lösliche characteristische Bariumsalz $(BaHPO_3)_2 + H_2O$ übergeführt werden können. Die Identität des Letzteren wurde durch die Analyse festgestellt.

Der Ester wird ferner durch Salpetersäure sehr leicht oxydirt. Nach dem von Hofmann für die Darstellung der Methyl- und Aethylphosphinsäure angegebenen Verfahren wurde keine Spur Aethylphosphinsäure gewonnen. Die Bleisalze lösten sich in Essigsäure nicht, sondern enthielten nur Bleiphosphat.

Endlich wurde der Phosphorigsäureäthylester durch mehr als zweimonatliches Verweilen in einer reinen und trocknen Sauerstoffatmosphäre vollkommen glatt in den Phosphorsäureester übergeführt. 5,4287 Grm. nahmen dabei 0,4984 Grm. an Gewicht zu, während die Gleichung

$$2\,P(OC_2H_5)_3 + O_2 = 2\,PO(OC_2H_5)_3$$

eine Sauerstoffabsorption von 0.5232 Grm. verlangt. Das Oxydationsprodukt hatte den unangenehmen Geruch nach Phosphorigsäureester vollkommen verloren und ging bei 214° vollkommen über. Eine vollständige Analyse bewies, dass Triäthylphosphat wirklich vorlag.

Schliesslich wurde noch der Versuch gemacht, ein dreibasisches Alkalisalz der phosphorigen Säure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde chemisch reine phosphorige Säure zunächst mit vollkommen reinem Natriumhydrat neutralisirt und die ganz concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit doppelt soviel reinem Natriumhydrat versetzt, als zu ihrer Bildung verwendet worden war. Die nach dem Verhältnisse

$$Na_2HPO_3 + 4\,NaOH$$

gemischte Lösung wurde darauf mit viel absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich ein zäher Syrup am Boden aus, während der Alkohol sehr starke alkalische Reaction annahm. Der zähe Niederschlag wurde öfters mit absolutem Alkohol durchgearbeitet, bis Letzterer kaum mehr merkbar alkalisch wurde. Versuche, den Syrup im Vacuum wenigstens nach langer Zeit zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl, sodass auf eine vollständige Analyse des Salzes verzichtet werden musste. Es wurden deshalb beliebige Quantitäten durch Salpetersäure oxydirt und jedesmal eine Phosphor- und Natriumbestimmung gemacht. Dieselben ergaben die Atomverhältnisse:

P	:	Na
1	:	2.87
1	:	3.01.

Das unoxydirte Salz reagirte stark alkalisch und reducirte massenhaft Silber aus seinen Lösungen. Es ist demnach nicht zu bezweifeln, dass ein dreibasisches Natriumsalz der phosphorigen Säura $P(ONa)_3$ existirt, welches nur noch weniger beständig ist, als dreibasische Al-

kaliphosphate. Dass dasselbe nicht krystallinisch zu erhalten war, ist bei den Eigenschaften der phosphorigsauren Alkalien nicht auffällig.

V. Hr. Fr. Kessel stellte durch gegenseitige Einwirkung von reinem Aethylidenoxychlorür $CH_3 . CHCl . O . CHCl . CH_3$ und Zinkdiäthyl in wasserfreiem Aether und Fractionirung des Produktes den zwischen 120 und 122° siedenden secundär-normalen Butyläther oder Aethyl-Methyl-Carbinoläther

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} CH . O . CH \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$$

dar. Dass derselbe in der That die vermuthete Constitution (die Molekularformel war durch Analyse festgestellt worden) besitzt, wurde durch Ueberführung der neuen Verbindung durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in genau bei 117 bis 118° siedendes secundäres Butyljodür nachgewiesen. Letzteres enthielt 68.64 pCt. Jod, während die Formel $C_4 H_9 J$ 69.02 pCt. verlangt.

VI. Hr. Silv. Zuckschwerdt unterwarf die von Frankland entdeckte Dinitroäthylsäure der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs.

Durch längeres Verweilen von Zinkäthyl in einer Atmosphäre von reinem Stickoxydgase wurde nach Frankland's Angaben die Verbindung $C_2 H_5 . N_2 O_2 . Zn . C_2 H_5$ als krystallinische Masse gewonnen, darauf mit Wasser in das basische Zinksalz der Dinitroäthylsäure $C_2 H_5 . N_2 O_2 . Zn OH$ übergeführt und aus diesem durch Zersetzung mit Kohlensäure das neutrale Salz dargestellt. Da Hr. Zuckschwerdt nicht, wie Frankland es that, die Lösung bis fast zur Trockne eindampfte, so erhielt er anstatt des in kleinen Nadeln krystallisirenden Salzes $(C_4 H_{10} N_4 O_4 Zn)_2 + H_2 O$ grosse, farblose, rhombische Krystalle von der Formel $C_4 H_{10} N_4 O_4 Zn + H_2 O$. Die Analyse ergab nämlich 6.93 bis 7.12 pCt. Krystallwasser und 24.78, 25.01 und 25.07 pCt. Zink. Letztere Formel verlangt 6.89 und 24.90 pCt. Das entwässerte Salz enthielt nach einer vierten Bestimmung 26.63 pCt. Metall, während die Theorie 26.76 pCt. erfordert.

Das Zinksalz wurde darauf in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, in einem anderen Falle mit Zinkstaub, Eisenfeile und Natronlauge, der Destillation unterworfen; die übergehenden Gase wurden in reiner Salzsäure aufgefangen, die Chlorwasserstoffverbindungen bei mässiger Wärme zur Trockne verdunstet, gewogen und mit absolutem Alkohol erschöpft. Dieser löste Aethylammonchlorür auf und liess Salmiak grösstentheils ungelöst zurück. Beide wurden in trocknem Zustande gewogen, in Platinchloridverbindungen übergeführt, diese wieder ihrem Gewichte nach bestimmt und durch Glühen ihr Platingehalt ermittelt.

Auf diese Weise gab das Zinksalz folgende Zahlen:

	1.	2.	Theorie.
$NH_4Cl + N(C_2H_5)H_3Cl$	101.17 pCt.	102.30 pCt.	103.45 pCt.
darin NH_4Cl	39.80 -	40.31 -	41.00 -
$N(C_2H_5)H_3Cl$	57.78 -	61.44 -	62.45 -
Platingehalt in $[N(C_2H_5)H_3]_2PtCl_6$	39.28 -	39.13 -	39.52 -

Nach diesen Zahlen liefert die Dinitroäthylsäure durch nascirenden Wasserstoff gleiche Moleküle Aethylamin und Salmiak:

$$C_2H_5 . N_2O_2H + 8H = N(C_2H_5)H_2 + NH_3 + 2H_2O,$$

und die zu vermuthende Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} N \text{---} C_2H_5 \\ | \quad >O \\ N \text{---} OH \end{array}$$

erhält damit eine wesentliche Stütze.

VII. Hr. S. Zuckschwerdt dehnte darauf seine Untersuchung auch auf das Additionsprodukt des Schwefligsäureanhydrids und Zinkäthyls aus. Nach Hobson (Annalen 102, 73) soll dabei das Zinksalz einer Aethyltrithionsäure $HO . S_3 \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ O_5 \end{matrix} \right.$ entstehen, während Wischin (Annalen 139, 364) nur das einer Aethylsulfinsäure

$$C_2H_5 . SO . OH$$

erhalten konnte. Bei dem durchgehenden Gegensatze zwischen beiden durch zahlreiche Analysen mehrerer Derivate belegten Arbeiten erschien eine Wiederholung der Reaction wünschenswerth. Hr. Zuckschwerdt liess nach Hobson's Angaben trocknes schwefligsaures Gas von Zinkäthyl bis zur Sättigung absorbiren, erhielt dabei aber nur das Zinksalz der Wischin'schen Säure. Wie auch die Bedingungen modificirt wurden, um Schwefligsäureanhydrid in grösserer Menge zur Anlagerung zu bringen: es wurde nie ein anderes Resultat, niemals das Hobson'sche Salz erhalten. Angestellte Analysen des gereinigten Zinksalzes führten stets vollkommen zuverlässig zu der Formel $(C_2H_5 . SO . O)_2Zn + H_2O$, und die mit dem Bariumsalze ausgeführten Bestimmungen stimmten zu dem Ausdrucke

$$(C_2H_5 . SO . O)_2Ba.$$

Mussten so die Angaben Wischin's einfach bestätigt werden, so liessen dieselben doch noch einen dunklen Punkt, welcher zu näherem Eingehen aufforderte. Bei der Oxydation der Aethylsulfinsäure durch Salpetersäure erhielt Wischin nämlich neben Aethylsulfonsäure

$$C_2H_5 \quad SO_2 . OH$$

noch ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches wegen Mangels an Material nicht analysirt wurde. Denselben Körper gewann Hr. Zuckschwerdt bei directer Oxydation des äthylsulfinsauren Zinks mit concentrirter Salpetersäure in viel grösserer Menge, als wenn — wie Wischin es that — die freie Aethylsulfinsäure in concentrirter

wässriger Lösung der Salpetersäurewirkung unterworfen wurde. Die Ausbeute liess sich sogar bis auf ein Drittheil des angewandten Zinksalzgewichtes steigern. Aus siedendem Alkohol lässt sich diese Verbindung leicht umkrystallisiren und vollkommen rein gewinnen. Sie bildet dann grosse, farblose, glänzende Tafeln und Blätter, welche constant bei 81.5° schmelzen, sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unverändert verflüchtigen, bei schneller Temperaturerhöhung aber unter vorausgehendem Dunkelwerden verkohlen.

Der neue Körper enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Schwefel und Stickstoff. Beim Verbrennen im Luft- oder Sauerstoffstrome erfüllt sich das ganze Rohr mit rothen Dämpfen, sodass die Oxydationsprodukte über eine lange Schicht glühenden Kupfers geleitet werden müssen, um alle Stickoxyde zu zersetzen. Die Bestimmung des Stickstoffs durch Glühen mit Natronkalk giebt in Folge dessen viel zu wenig Ammoniak. Eine Reihe von Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

$$C = 23.13—23.50, \quad H = 5.01—5.18, \quad N = 4.24—4.36,$$
$$S = 31\ 10—31.43.$$

Diese Ergebnisse führen zur Formel $C_6 H_{15} S_3 O_7 N$, welche

$$C = 23.30, \quad H = 4.85, \quad N = 4.53, \quad S = 31.07$$

verlangt.

In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, von siedendem Wasser wird sie unter Umwandlung der vorher neutralen in stark saure Reaction gelöst, dabei aber gleichzeitig in Aethylsulfonsäure, Schwefelsäure (ca. 12 pCt.) und etwas Ammoniak zersetzt.

Beim Kochen mit Alkalien geht die Verbindung schnell in äthylsulfonsaures Salz unter Ammoniakentwicklung über. Die Menge des Letzteren macht wenig mehr aus, als dem vierten Theile der Stickstoffmenge entspricht. Daneben findet sich wenig Schwefelsäure vor.

Mit Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, entsteht Aethylsulfonsäure, ca. 4 pCt. Schwefelsäure, dagegen fast die theoretische Menge Ammoniak, welche einer Stickstoffquantität von nahezu 4.2 pCt. entsprach.

Phosphorsuperchlorid zersetzt den Körper leicht. Es entweicht Salzsäure und Chlor, das Produkt enthält neben Phosphoroxychlorid viel Phosphortrichlorür, und anstatt des Chlorürs der Aethylsulfonsäure entsteht die Verbindung $Cl . C_2 H_5 . SO_2 Cl$, welche in Aethylenchlorürsulfonsäure $Cl CH_2 . CH_2 . SO_2 . OH$ verwandelt wurde. Letztere wurde in dem characteristischen Silbersalze nachgewiesen.

Die Aethylsulfonsäure wurde stets in ihrem Bariumsalze erkannt und jedesmal durch Bestimmung des Bariumgehaltes identificirt. Sie war in allen Fällen das Hauptprodukt, und zwar wurde sie bei allen Zersetzungen in wesentlich grösserer Menge, als 2 Moleküle auf ein Molekül $C_6 H_{15} S_3 NO_7$ gewonnen.

Die Summe aller Erscheinungen führt zu folgender Constitutionsformel als der den Thatsachen bestentsprechenden:

$$\begin{matrix} C_2H_5 . SO_2 \\ C_2H_5 . SO_2 \\ C_2H_5 . SO_2 \end{matrix} \Big\rangle N \equiv O \quad = \quad C_6H_{15}S_3NO_7.$$

Die Verbindung wäre danach Trisulfonäthyl-Stickoxyd. Bei den Spaltungen entstehen 3 Mol. Aethylsulfonsäure und H_3NO, welches sich entweder zu Stickstoff, Wasser und wenig Ammoniak oder, unter Oxydation eines geringen Theiles der Aethylsulfonsäure zu Schwefelsäure und Zersetzungsprodukten des Aethyls, zu Ammoniak umgewandelt.

VIII. Hr. Carl Forster stellte das bisher unbekannte Mercuridphenylammonchlorür $NC_6H_5 . Hg . HCl$ dar. Dasselbe entsteht neben der bekannten Verbindung $N_2(C_6H_5)_2HgH_4Cl_2$, wenn man siedende Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid mit einander mischt. Das Mercuriddiphenylammonchlorür bleibt gelöst, während die neue Verbindung, ein „phenylirtes weisses Präcipität", sich als gelblicher Niederschlag absetzt und durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol rein gewonnen werden kann. Es ist amorph und unlöslich. Durch die Analyse wurde die Formel C_6H_6NHgCl bestätigt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	21.98	21.60
H	1.83	2.00
N	4.28	4.52
Cl	10.84	11.15
Hg	61.07	60.96—61.47.

IX. Hr. Forster untersuchte die Einwirkung des Mercuridphenylammonchlorürs auf substituirte Thioharnstoffe.

Er kochte zu diesem Zwecke zunächst eine alkoholische Lösung von Diphenylthioharnstoff mit dem phenylirten weissen Präcipitat, bis keine Bildung von Schwefelquecksilber mehr stattfand. Das alkoholische Filtrat lieferte beim Eindampfen ein krystallinisches Chlorwasserstoffsalz, welches beim Versetzen mit Ammoniak die unlösliche Base abschied. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde Letztere in glänzenden, langen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 143° lag. Die Basis war Triphenylguanidin, da die Resultate angestellter Analysen durchaus der Formel $CN_3(C_6H_5)_3H_2$ entsprachen:

	Theorie.	Versuch.
C	79.44	79.29—79.76
H	5.93	6.30—6.27
N	14.63	14.37.

Das aus der Base wieder dargestellte Chlorwasserstoffsalz hat die Formel $C_{19}H_{17}N_3 . HCl + H_2O$:

	Theorie.	Versuch.
H_2O	5.27	5.40—5.60
Cl	10.40	10.90.

Die Zersetzung war verhältnissmässig sehr glatt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} N . C_6H_5 . H \\ | \\ C = S \\ | \\ N . C_6H_5 . H \end{array} + Hg = NH_2Cl = HgS + \begin{array}{l} N . C_6H_5 . H \\ | \\ C = NH . HCl \\ | \\ N . C_6H_5 . H \end{array}$$

verlaufen.

Als eine alkoholische Lösung von Monophenylthioharnstoff mit phenylirtem Präcipitat gekocht wurde, liess sich die Entschwefelung weniger leicht durchführen. Es bildeten sich Zwischenprodukte, welche noch Schwefel und Quecksilber enthielten und erst nach mehrtägigem Sieden nahezu vollkommen zersetzt wurden. Das alkoholische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten einen krystallinisch werdenden Rückstand, aus welchem durch Zusatz von Ammoniak und Umkrystallisiren der niederfallenden Basis aus siedendem Weingeist platte, bei 147° schmelzende Nadeln von Diphenylguanidin

$$CN_3(C_6H_5)_2H_3$$

erhalten wurden:

	Theorie.	Versuch.
C	73.93	73.70
H	6.16	5.93
N	19.91	—

Das Resultat war auffallend, da nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CS \\ | \\ N . C_6H_5 . H \end{array} + Hg = N . C_6H_5 . HCl = HgS + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C = N . C_6H_5 . HCl \\ | \\ N . C_6H_5 . H \end{array}$$

ein dem bei 147° schmelzenden Diphenylguanidin Isomeres, vielleicht das Melanilin von 131° Schmelzpunkt, zu erwarten war.

Als Diphenylsulfoharnstoff in ganz gleicher Weise durch gewöhnliches weisses Präcipitat entschwefelt wurde, entstand — der Voraussetzung gemäss — dasselbe bei 147° schmelzende Diphenylguanidin, analog der Darstellung aus Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd in ammoniakhaltigem Alkohol nach Hofmann. Dasselbe lieferte:

C = 74.14 bis 74.30
H = 6.31 - 6.41.

Um auch noch andere, nicht aromatische Thioharnstoffe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, wurde aus Allylsenföl und Aethylamin der nur schwer krystallisirende Allyl-Aethylthioharnstoff dargestellt und der beschriebenen Entschwefelung mit phenylirtem Präcipitat unterzogen. Dieselbe verlief nur langsam und lieferte zunächst ein aus Wasser umkrystallisirbares, in schönen, farblosen, glänzenden Tafeln anschiessendes Salz, welches an trockner Luft leicht verwittert. Die Zusammensetzung in getrocknetem Zustande kam der Formel $C_{12} H_{17} N_3 Hg Cl_2$ sehr nahe. Der Wasserstoffgehalt würde eher der Formel $C_{12} H_{19} N_3 Hg Cl_2$ entsprechen, welche jedoch kaum innere Wahrscheinlichkeit für sich hat:

	Theorie.		Versuch.
	$C_{12} H_{17} N_3 Hg Cl_2$.	$C_{12} H_{19} N_3 Hg Cl_2$.	
C	30.38	30.25	30.94
H	3.59	3.99	4.13
N	8.86	8.82	—
Hg	42.19	42.02	41.55
Cl	14.98	14.92	14.56.

Leider fehlte es bis jetzt an Material, um die Analyse zu wiederholen, doch gaben zwei Krystallwasserbestimmungen eine weitere Bestätigung, indem sie Werthe lieferten, welche für die frischen Krystalle zur Formel $C_{12} H_{17} N_3 Hg Cl_2$ führen:

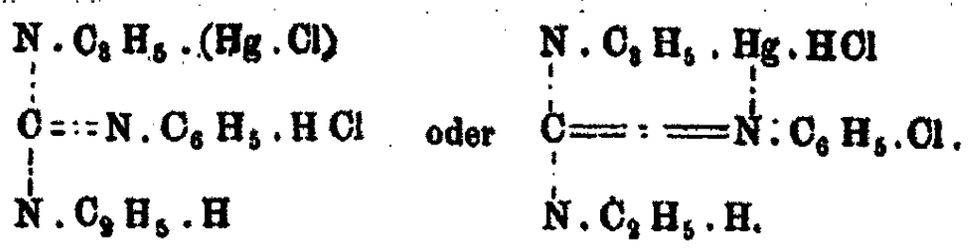
	Theorie.	Versuch.
$H_2 O$	3.66 pCt.	3.62 und 3.76 pCt.

Die Verbindung ist demnach aus den Elementen gleicher Moleküle Allyl-Aethyl-Phenylguanidin und Quecksilberchlorid zusammengesetzt und nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} N.C_3H_5.H \\ \vdots \\ C:::S \\ \vdots \\ N.C_2H_5.H \end{array} + 2\,Hg:::N.C_6H_5.HCl =$$

$$HgS + N\ C_6H_5.H^2 + \begin{array}{l} N.C_3H_5.H \\ \vdots \\ C:::N.C_6H_5, HgCl_2 \\ \vdots \\ N.C_2H_5.H \end{array}$$

entstanden, wobei das Quecksilber ohne Zweifel an Stickstoff gebunden ist, sodass rationelle Formeln entstehen wie.



X. Hr. Dr. Valerius Hemilian hat Versuche zur Feststellung der Constitution der isomeren Crotonsäuren angestellt. Lässt man PCl_5 auf Acetyloessigäther einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser, so entstehen dabei, wie Geuther gezeigt hat, zwei isomere Chlorcrotonsäuren $C_4H_5ClO_2$, von denen die eine (Schmelzpunkt 94°) mit Natriumamalgam die feste Crotonsäure giebt, während die andere (Schmelzpunkt 59.5°) eine flüssige Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ liefert. Letztere, die von Geuther mit dem Namen Quartenylsäure oder Isocrotonsäure bezeichnet wurde, liefert, nach diesem Chemiker, beim Schmelzen mit KHO, gleich der festen Crotonsäure, nur Essigsäure. Hr. Hemilian hat die Angaben Geuther's im Wesentlichen richtig gefunden, ausserdem aber bemerkt, dass die flüssige, bei 172° siedende, bei —10° nicht erstarrende Isocrotonsäure beim Erwärmen in die krystallinische, bei 72° schmelzende, gewöhnliche Crotonsäure übergeht. Dieser Uebergang vollzieht sich schon zum Theile beim Destilliren und ist vollkommen glatt beim Erwärmen der flüssigen Säure im zugeschmolzenen Rohre auf 170—180°. Die flüssige Säure (55.62 pCt. C und 7.23 pCt. H) erstarrte vollkommen nach 2stündigem Erhitzen auf genannte Temperatur zu blätterigen, bei 72° schmelzenden Krystallen mit 55.61 pCt. C und 7.17 pCt. H; die Formel $C_4H_6O_2$ verlangt 55.81 pCt. C und 6.97 pCt. H. Dieses Verhalten der flüssigen Isocrotonsäure erklärt vollkommen den Schmelzversuch Geuther's.

Zur Bestimmung der Constitution der gewöhnlichen krystallinischen Crotonsäure wandte Hr. Hemilian folgendes Verfahren an. Reine feste Crotonsäure (aus β-Oxybuttersäure, nach dem Verfahren von Wislicenus dargestellt) wurde mit rauchender HJ oder HBr auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei vereinigt sich die Crotonsäure mit 1 Molekül HJ, resp. HBr und giebt ein Gemisch der isomeren Haloïdsubstitute der normalen Buttersäuren. Durch Kochen des Bromwasserstoffadditionsproduktes mit schwefligsaurem Ammonium wurden die Bromsäuren in Sulfosäuren übergeführt und die Bariumsalze letzterer durch Krystallisation und partielles Ausfällen mit Alkohol in zwei Theile getheilt, von denen der eine, grössere, gut krystallirende Theil sich als α-sulfobuttersaures Barium, der andere, kleinere, gar nicht krystallisirende Theil als β-sulfobuttersaures Barium erwies. Aus den Jodsäuren, von denen die eine gut krystallisirte, wurden durch Kochen mit KOH die entsprechenden Oxybuttersäuren dargestellt und aus letzteren das characteristische, schwer lösliche α-oxybuttersaure

Zink neben dem leicht löslichen, amorphen β-oxybuttersauren Zinksalze erhalten. Das gleichzeitige Entstehen der Säuren der α- und β-Substitutionsreihe aus der festen Crotonsäure beweist für Letztere die Structurformel $CH_3 \cdots CH \equiv CH . CO_2 H$, da eine Säure von der Formel $CH_2 \equiv CH \cdots CH_2 . CO_2 H$ nur β- und γ-, dagegen keine α-Derivate liefern kann. Der isomeren flüssigen Isocrotonsäure müsste danach die Structurformel $CH_2 \equiv CH \cdots CH_2 . CO_2 H$ zukommen, die jedoch wegen stetiger Beimengung von fester Crotonsäure kaum durch die Untersuchung der Additionsprodukte der Haloïdwasserstoffsäuren bewiesen werden kann. Ein bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführter Oxydationsversuch mit übermangansaurem Kalium führte bei der Isocrotonsäure bis jetzt auch noch zu keinen endscheidenden Resultaten. Die Oxydationsprodukte bestanden aus Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure, enthielten dagegen keine Malonsäure und keine Propionsäure.

---

94. F. C. Hartwig: Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen.

(Mitgetheilt von L. Carius.)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 16. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folgendem erlaube ich mir, auf Wunsch des Herrn Hartwig eine kurze Mittheilung über eine Untersuchung zu machen, über die er selbst demnächst ausführlich berichten wird. — Das Thallium gehört schon zu den besser gekannten Elementen, auch sein Atomgewicht ist nach den Bestimmungen der spec. Wärme von Regnault festgestellt. Dagegen fehlt es an der sichern Ermittelung der Moleculargrösse der Verbindungen des Thalliums, da weder die chemischen Eigenschaften desselben so grosse Analogien mit denen anderer Metalle zeigen, um einen solchen Schluss zuzulassen, noch das Gasvolumgewicht einer Thalliumverbindung bisher ermittelt ist. Die bekannten Analogien des Thalliums mit Blei einer- und Kalium andererseits lassen aber wohl vermuthen, dass die Ermittelung des Gasvolumgewichtes einer Verbindung desselben, nämlich einer solchen mit Alkoholradicalen, gelingen möchte. Dieses ist der Grund, weshalb ich die Untersuchung solcher Verbindungen des Thalliums zuerst durch Hrn. Chr. Hansen (vergl. diese Berichte 1870, 9) und, da derselbe sie nicht beendete, durch Hrn. Hartwig veranlasste[1]).

---

[1]) Das kostbare Material zu diesen Arbeiten, nahe 500 Gr. sehr reines Thallium, verdanke ich der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Professor Dr. Carstanjen in Leipzig, und ich benutze diese Gelegenheit, demselben dafür öffentlich meinen aufrichtigen Dank zu sagen. L. Carius.

Chr. Hansen versuchte zuerst, die dem Thalliumchlorür entsprechende Aethylverbindung, $Tl C_2 H_5$, zu erhalten, aber stets mit negativem Erfolge, so durch Einwirkung von Zinkäthyl auf metallisches Thallium, oder auf Thalliumchlorür (hier entsteht metallisches Thallium, Chlorzink, Chloräthyl und brennbare Gase), oder von Jodäthyl auf Thallium oder dessen Legirung mit Natrium (es entsteht Thalliumjodür oder Jodnatrium und ein Gas, welches wohl Aethylen und Aethan sein wird). Dagegen waren Hansen's Versuche sofort erfolgreich, als er Zinkäthyl auf Thalliumtrichlorid einwirken liess; er stellte auf diesem Wege das Thalliumdiäthylchlorid und daraus das schwefelsaure und salpetersaure Thalliumdiäthyl dar.

Hr. Hartwig hat bezüglich der Darstellung dieser Verbindungen zunächst dieselben Erfahrungen gemacht, ist dann ebenfalls vom Thalliumdiäthylchlorür ausgegangen, dessen Darstellung er etwas abänderte, und hat den Weg gefunden, dieses und die zahlreichen Abkömmlinge leicht und völlig rein [1]) darzustellen.

Thalliumdiäthylchlorür, $Tl(C_2 H_5)_2 Cl$. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindungen dient die Lösung von Thalliumtrichlorid in Aether, wie sie nach dem Vorgange von Niclés [2]) durch Einwirkung von Chlor auf in reinem und trocknem Aether vertheiltes Thalliumchlorür erhalten und nach Hartwig durch Einleiten von Kohlensäure bei höchstens 35° von Chlor, Chlorwasserstoff und den niedrig siedenden Produkten der Einwirkung des Chlors auf Aether befreit wird. Eine solche Lösung giesst man langsam zu reinem Zinkäthyl, welches mit dem doppelten Volum Aether gemischt ist und in kleinem Ueberschuss bleibt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$Tl Cl_3 + Zn(C_2 H_5)_2 = Tl(C_2 H_5)_2 Cl + Zn Cl_2;$$

es bildet sich nicht Thalliumtriäthyl als erstes Produkt, wie Hansen glaubt, sondern direct Thalliumdiäthylchlorür, welches sich sofort als rahmähnliche Masse abscheidet und durch Abwaschen mit kaltem und Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt wird. Die Verbindung krystallisirt in schönen, atlasglänzenden Schuppen, ist schwer löslich, nicht unveränderlich am Lichte und zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten beim Erhitzen; sie verändert sich nämlich nicht bis 190°; dann aber zersetzt sie sich plötzlich unter schwacher Verpuffung zu Thalliumchlorür und einem brennbaren Gase ($C_2 H_4$ und $C_2 H_6$?).

Die Analyse des Thalliumdiäthylchlorürs, sowie der Derivate desselben bietet bezüglich der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff keine Schwierigkeit, sowie auch Chlor etc. leicht und

---

[1]) Die von Hansen dargestellten Präparate sind, wie Hartwig fand, nicht absolut rein gewesen.

[2]) Compt. rend. 58, 537.

sicher durch Oxydation im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber bestimmt werden (Thallium bleibt dabei vollständig als salpetersaures Salz in Lösung). Dagegen bietet eine genaue Bestimmung des Thalliums immerhin einige Schwierigkeiten dar; die besten Resultate erhielt Hr. Hartwig durch Fällung mit Jodkalium aus concentrirter, durch kohlensaures Natrium neutralisirter Lösung des Oxydationsproduktes durch Salpetersäure (meist im Becherglase erzeugt) unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, Waschen des Jodthalliums mit Alkohol und Trocknen bei 105°. So wurden z. B. erhalten:

	Gefunden.	Berechnet für $Tl(C_2H_5)_2Cl$.
Kohlenstoff	15.74	16.13
Wasserstoff	3.55	3.36
Chlor	11.84	11.93
Thallium	68.89	68.58
		100.00.

Aus dem Thalliumdiäthylchlorür lassen sich durch doppelte Umsetzung mit Silberverbindungen in wässriger Lösung im Allgemeinen die Salze des Thalliumdiäthyls leicht darstellen. So hat Hr. Hartwig erhalten:

Schwefelsaures Thalliumdiäthyl, $S[Tl(C_2H_5)_2]_2O_4$, ein sehr leicht lösliches, in meist sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches bei 205° mit schwacher Explosion und Knall zersetzt wird.

Phosphorsaures Thalliumdiäthyl, $P[Tl(C_2H_5)_2]_3O_4$. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz ist in Wasser in der Wärme erheblich weniger löslich, als in der Kälte; es krystallisirt in Nadeln und verpufft ziemlich heftig bei 189°.

Das salpetersaure Salz $NTl(C_2H_5)_2O_3$ ist schon von Hansen (obwohl nicht völlig rein) erhalten worden; es ist schwer löslich und explodirt bei 236° heftig und mit Feuererscheinung.

Essigsaures Thalliumdiäthyl, $C_2H_3[Tl(C_2H_5)_2]O_2$, ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in harten, feinen Nadeln und unterscheidet sich auffallend durch sein Verhalten beim Erhitzen; allerdings zersetzt es sich bei recht raschem Erhitzen auch explosionsartig, wie die andern Thalliumdiäthylverbindungen, bei vorsichtigem Erhitzen aber schmilzt es bei 212° mit geringer Schwärzung und destillirt dann, wie es scheint, grösstentheils ohne Zersetzung bei 245° über.

Thalliumdiäthyljodür, $Tl(C_2H_5)_2J$. Hr. Hartwig hat diesen Körper dargestellt durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen des schwefelsauren Salzes und von Jodbarium und Ausziehen der mit kaltem Wasser gewaschenen Fällung von schwefel-

saurem Barium und Thalliumdiäthyljodür mit kochendem Wasser, woraus sich das Letztere beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Blättchen ausscheidet. Die Verbindung ist sehr schwer löslich; 1000 Th. Wasser lösen bei gew. Temp. nur etwa 1 Th.; sie zersetzt sich unter Verpuffung bei 195°.

Einen auffallenden Unterschied zeigen das Thalliumdiäthylchlorür und -jodür gegenüber den Verbindungen von Zinn, Quecksilber oder Blei mit Alkoholradicalen und Chlor oder Jod in ihrem Verhalten gegen Silberoxyd. Während bekanntlich die Letzteren durch Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser leicht ihr Chlor oder Jod abgeben und so die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde entstehen, geben Thalliumdiäthylchlorür und -jodür diese Reaction nicht; es entsteht bei Digestion derselben mit frisch bereitetem Silberoxyd unter Wasser weder in der Kälte, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorsilber und Thalliumdiäthylhydroxyd. Dieser Umstand erklärt sich auch nicht etwa aus der geringen Löslichkeit dieser Körper; denn, wenn auch das Jodür sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist, so löst sich doch das Chlorür leicht genug (100 Th. kaltes Wasser 2.76 Th.). Indessen gelingt es doch leicht, das

Thalliumdiäthylhydroxyd, $Tl(C_2H_5)_2OH$, darzustellen und zwar aus dem schwefelsauren Salze durch Zerlegung mit Bariumhydroxyd; das Filtrat vom schwefelsauren Barium enthält das Thalliumdiäthylhydroxyd, welches direct daraus rein erhalten wird. Thalliumdiäthylhydroxyd ist leicht löslich in Wasser und zwar in der Kälte auffallend (doppelt) leichter, als in der Wärme; es krystallisirt in haarförmigen, seideglänzenden Nadeln, zersetzt sich bei 211° explosionsartig, langsam erhitzt aber schon früher allmählig.

Die Lösung des Thalliumdiäthylhydroxydes bläut intensiv das rothe Lakmuspapier, und bei Neutralisation mit Säuren bilden sich die Salze, wie sie im Vorigen beschrieben wurden, sodass hieraus, wie aus der Analyse die Formel $Tl(C_2H_5)_2OH$ folgt. Merkwürdig ist das Verhalten des Thalliumdiäthylhydroxydes gegen Kohlensäure; man kann diese Letztere in anhaltendem Gasstrom in die Lösung desselben einleiten, ohne dass nachweisbare Mengen eines kohlensauren Salzes gebildet würden, das Thalliumdiäthylhydroxyd ist völlig unverändert geblieben und wird als solches aus der Lösung wiedergewonnen. Die Zusammensetzung und der allgemeine Charakter der Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen ist durch die mitgetheilten Resultate des Hrn. Hartwig zweifellos. Ebenso ist darnach höchst wahrscheinlich, dass ein Thalliumtriäthyl von der Zusammensetzung $Tl(C_2H_5)_3$ existiren wird. Die Darstellung dieses Körpers erscheint aber grade so erwünscht, weil derselbe voraussichtlich die zur Ermittelung des Gasvolum-Gewichtes erforderlichen Eigenschaften besitzen wird. Hrn. Hartwig's Versuche zu diesem

Zwecke waren folgende: Thalliumtrichlorid in ätherischer Lösung zu grossem Ueberschuss von Zinkäthyl gesetzt, bildet stets allein Thalliumdiäthylchlorür und Chlorzink, aber kein Thalliumtriäthyl. Schon Hansen stellte diesen Versuch an und schloss aus dem Umstande, dass die vom abgeschiedenen Thalliumdiäthylchlorür getrennte und gewaschene ätherische Lösung Thallium enthielt, es sei Thalliumtriäthyl gebildet. Dieser Thalliumgehalt jener Lösung hat aber nach Hrn. Hartwig allein seinen Grund in einer gewissen Löslichkeit des Thalliumdiäthylchlorürs in Aether.

Thalliumdiäthylchlorür und Zinkäthyl geben kein Thalliumtriäthyl, sondern bei 110—150° metallisches Thallium, Chlorzink und Gas (C_2H_4 und C_2H_6?). Ebenso verhält sich Thalliumdiäthyljodür.

---

95. L. Carius und C. Fronmüller: Ueber Darstellung von Thalliumtriäthyl.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 9. März: verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in der vorhergehenden Notiz mitgetheilten Versuche des Hrn. Hartwig sind zur Entscheidung der Frage über das Thalliumtriäthyl nicht ausreichend, und da Hr. Hartwig zunächst verhindert wurde, so haben wir dieselben vervollständigt. Wir haben Quecksilberäthyl angewandt, in der Meinung, dasselbe eigne sich durch leichtern Austausch seiner Bestandtheile hier besser.

Thalliumdiäthylchlorür und Quecksilberdiäthyl, beide in vollkommen reinem und trocknem Zustande, wurden in geschlossenem Rohre zusammengebracht. Bei mässig erhöhter Temperatur tritt keine Einwirkung ein, wohl aber bei 150—160°, wo die Zersetzung in wenigen Stunden beendet ist. Das erkaltete Rohr enthält eine dem Volum des angewandten Quecksilberdiäthyls nicht ganz gleiche Menge einer dünnen Flüssigkeit und eine starke Ausscheidung einer grauen Substanz, mit Quecksilberkugeln gemischt. Beim Aufblasen des Rohrs entwich die tropfbare Flüssigkeit vollständig und heftig als Gas, doch nicht so plötzlich, um nicht ein deutliches Sieden der Flüssigkeit wahrnehmen zu lassen. Das Gas brannte mit russender, stark leuchtender Flamme und besass einen schwachen, brenzlichen Geruch. Die erwähnte graue Ausscheidung wurde mit Wasser erwärmt, wobei sie sich zum Theil auflöste; aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten Thalliumchlorür; der unlösliche Rückstand bestand allein aus metallischem Quecksilber.

Ueber die stattgefundene Reaction und die Natur des Gases, dessen Analyse leider versäumt wurde, kann hier noch wohl ein Zwei-

fel sein. Das Gas kann wohl nur Butan oder ein Gemenge von Aethylen und Aethan, oder wahrscheinlicher Beides sein; vorwiegend muss es aber Butan sein, da es sich im einfachen zugeschmolzenen Rohre von etwa 30 Cbc. Inhalt im Volum von 2—3 Cbc. zur Flüssigkeit condensirt hatte, die keinen so sehr niederen Siedepunkt haben kann. Es ist überhaupt wohl wahrscheinlich, dass hier ein Austausch der Aethylgruppen beider angewandter Verbindungen und keine blosse Zersetzung vorliegt, da ja beide weit über der angewandten Temperatur noch beständig sind. Das Resultat ist:

$$Tl(C_2H_5)_2Cl + Hg(C_2H_5)_2 = (C_4H_{10})_2 + TlCl + Hg.$$

Der beschriebene Versuch beweist offenbar, dass das Thalliumdiäthylchlorür sein Chloratom überhaupt nicht gegen Alkoholradicale austauscht; wir haben daher noch die Einwirkung von metallischem Thallium auf Quecksilberdiäthyl geprüft. Es ist zunächst zu bemerken, dass schon Hr. Hansen versucht hatte, durch Einwirkung von Thallium auf Zinkäthyl oder von Thallium oder dessen Legirung mit Natrium auf Jodäthyl ein Thalliumäthyl zu erhalten, aber stets mit negativem Erfolge, indem in allen drei Fällen (und gleichviel, ob mit Aether verdünnte Flüssigkeiten angewandt wurden, oder nicht) ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas (C_2H_4 und C_2H_6?) neben Thallium und Zink oder Jodthallium oder diesem und Jodnatrium entstehen.

Quecksilberdiäthyl wurde mit Thallium in kleinen Stücken im geschlossenen Rohre erhitzt. Unter 150° trat keine Einwirkung ein, bei 160—170° fand allmählig die Abscheidung von Quecksilber statt, sodass das Thallium nach vielstündigem Erhitzen in ein weiches Amalgam verwandelt wurde. Zugleich verminderte sich das Volum der Flüssigkeit, und bei dem Erkalten und Aufblasen des Rohrs entwichen bedeutende Mengen mit leuchtender Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich C_2H_4 und C_2H_6. Die nach einem letzten Aufblasen noch im Rohr zurückgebliebene kleine Menge schwach gebräunter Flüssigkeit zeigte sich frei von Thallium. — Genau dasselbe Resultat ergab sich, als das Quecksilberdiäthyl mit etwa dem gleichen Volum Aether vermischt angewandt wurde; nur trat dann die Einwirkung noch langsamer ein.

Die hier mitgetheilten Versuche zur Darstellung von Thalliumtriäthyl möchten wohl Alles erschöpfen, was sich an analoge bekannte Darstellungen anschliesst. Demnach können die negativen Resultate in allen diesen Versuchen noch nicht als Beweis gelten, dass das Thalliumtriäthyl nicht existire, sondern nur, dass dessen Darstellung mit aussergewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden ist, welche wahrscheinlich ihren Grund in dem nachtheiligen Einflusse einer hohen Temperatur haben. Wir glauben, dass es gelingen wird, diese höhere Temperatur zu vermeiden durch Anwendung einer anderen Thalliumdiäthylverbin-

dung, z. B. des Hydroxydes, indem das Thalliumdiäthylchlorür und -jodür ja auch in anderen Reactionen (Verhalten gegen Silberoxyd) eine aussergewöhnliche Beständigkeit zeigen. Wir werden, um diese Vermuthung zu prüfen, neue Mengen jener Verbindungen darstellen.

---

96. A. Welkow: Aluminium-Platinchlorid.

(Eingegangen am 9. März.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Eigenschaft des Aluminiums, nach der allgemeinen Formel $Al_2Cl_6 + 2MCl$ Doppelchloride zu bilden, veranlasste mich, die Darstellung des Aluminium-Platinchlorids [1]) zu versuchen.

Durch Auflösen von Aluminium in Salzsäure erhielt ich eine Lösung von reinem Aluminiumchlorid, welcher eine genügende Menge Platinchlorid zugesetzt wurde. Die concentrirte Lösung lieferte beim Eindampfen über Schwefelsäure schon nach einigen Tagen schön ausgebildete, bis einen halben Zoll lange, orangegelbe, säulenförmige Krystalle.

Die krystallographischen Beziehungen hat auf mein Ansuchen Hr. A. Schrauf gütigst einer Untersuchung unterzogen, und er theilt mir Folgendes mit:

Beobachtete Flächen: $a(100) - B(010) - M(100) - N(210) - R(310) - m(1\bar{1}0) - n(2\bar{1}0) - r(310) - d(101) - \tau(1\bar{1}2) - \pi(3\bar{2}3) - \sigma(3\bar{1}1)$.

Parameterverhältniss $= a:b:c = 1:0.6418:0.5373$

$$\xi = 92^0$$
$$\eta = 91^0\,35'$$
$$\zeta = 90^0\,50'$$

Krystallsystem: triclin.

Messungen bei 13° C. wegen hygroscopischer Eigenschaft der Substanz auf 1° unsicher. Die Formen der Substanz werden meist durch die dominirenden Flächen $NRmd$ begrenzt. Eine der optischen Hauptschwingungsaxen ist nahe parallel der Krystallaxe Z, d. h. parallel den Kanten des verticalen Prismas.

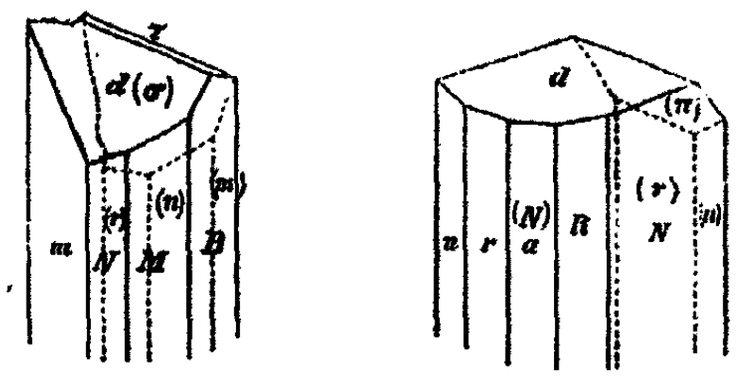
Winkel der Normalen, berechnet:

$aB = 89^0\,7'$	$nd = 68^0\,27'$
$a(\bar{1}01) = 63^0$	$M\pi = 79^0\,56'$
$B\sigma = 66^0\,47'$	$m\tau = 65^0\,35'$
$B\pi = 62^0\,26'$	$m\sigma = 41^0\,8'$
$B\tau = 69^0\,45'$	$aM = 56^0\,41'$

---

[1]) Hr. Fürst Salm-Horstmar hat vor etwa 15 Jahren in einer Notiz mitgetheilt, dass er durch Zusammenbringen der Lösungen von salzsaurer Thonerde mit Platinchlorid citronengelbe Krystalle erhalten hat. Von einer Analyse oder Zusammensetzung ist Nichts berichtet. Pogg. Annal. XCIX. 638. Journ. f. pr. Ch. LXX. 121.

aR	= 27° 15′	am	= 58°
ar	= 27° 42′	Md	= 72° 48′
Rd	= 63° 9′	md	= 76° 24′
rd	= 65° 3′	$r\pi$	= 55° 26′
$d\pi$	= 59° 31′	$r\tau$	= 69° 25′
$d\tau$	= 45° 32′	$n\sigma$	= 31° 8′
$d\sigma$	= 86° 38′	ad	= 60° 30′
aN	= 37° 40′	Bd	= 87° 52′
an	= 38° 20′	BM	= 32° 26′
Nd	= 65° 54′	MN	= 19° 1′
		nr	= 10° 38′.



Die Flächen $rd\tau n$ liegen in einer Zone, nahezu auch σ.

Die Krystalle sind hygroscopisch, können aber längere Zeit an gewöhnlicher Luft liegen bleiben; ungefährdet bewahrt man sie in trockener Luft. Die Analyse bietet keine Schwierigkeiten und ist nach bekannten Methoden ausgeführt worden. Die Bestimmung des Krystallwassers musste im Verbrennungsrohre mit chromsaurem Blei ausgeführt werden, da sich die gesammte Menge Krystallwasser nicht ohne gleichzeitige Zersetzung der ganzen Verbindung austreiben lässt.

Die Analyse der zwischen Papier sorgfältig abgepressten Krystalle lieferte folgende Zahlen:

Al	=	3.95
Pt	=	26.29
Cl	=	33.33
H_2O	=	36.58
		100.15,

woraus sich die Formel: $AlPtCl_7 + 15H_2O$ oder

$$Al_2Cl_6 + 2PtCl_4 + 30H_2O$$

ergiebt, nach welcher Formel die procentische Zusammensetzung berechnet, folgende ist:

Al_2	=	54.8	3.68
Pt_2	=	396	26.62
Cl_{14}	=	497	33.40
$30H_2O$	=	540	36.30
			100.00

Das Aluminium-Platinchlorid löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol; in wasserfreiem Aether dagegen ist es unlöslich. Es schmilzt schon bei 52° C. und erstarrt bei derselben Temperatur. Auf 120° erhitzt, verliert das Salz 29.12 pCt. Krystallwasser, welches 24 Molekülen entspricht; die übrigen 6 Moleküle sind Constitutionswasser und lassen sich erst bei einer Temperatur von über 200° austreiben, bei gleichzeitiger Zersetzung der ganzen Verbindung. Eine Lösung des Aluminium-Platinchlorids, mit Zink zusammengebracht, entwickelt Wasserstoffgas, es scheidet sich Platin vollständig und nach kurzer Dauer auch Aluminiumhydroxyd ab.

Es schien mir wichtig, die Zusammensetzung des Aluminium-Platinchlorids festzustellen, um sie mit der des Beryllium-Platinchlorids vergleichen zu können. Wie zu erwarten war, sind die beiden Doppelchloride ganz verschieden zusammengesetzt, was auch bei den entsprechenden Doppelsulfaten der Fall ist. Meine Untersuchung kann sich den Thatsachen anreihen, welche zeigen, dass die chemische Natur des Berylliums von der des Aluminiums wesentlich verschieden sei, und dass ein gleiches Verhalten gegen Reagentien in mehreren Fällen nicht berechtigen konnte, das Beryllium in die Gruppe des Aluminiums zu stellen und ihm denselben chemischen Charakter zuzuschreiben.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, den 6. März 1874.

---

97. A. de Aguiar: Ueber einige Abkömmlinge des α und β-Diamidonaphtalins.

(Eingegangen am 5. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe schon vor einiger Zeit die interessantesten Verbindungen dieser beiden Basen beschrieben und werde mich deshalb im Vorliegenden darauf beschränken, mich mit den Eigenschaften der freien Basen und einiger ihrer Abkömmlinge zu beschäftigen. Im Allgemeinen erhält man die Basen α- und β-Diamidonaphtalin, indem man irgend eine ihrer Verbindungen mittelst Kali oder Natron oder mitunter selbst durch Ammoniak zersetzt, wie ich dies im Folgenden auseinandersetzen werde.

α-Diamidonaphtalin.

Diese Base wurde zuerst von Zinin (Journ. f. pr. Chem. XXXIII, pg. 29 und VII, pg. 173) dargestellt, indem er, von Dinitronaphtalin ausgehend, dieses mit Schwefelammonium behandelte. — Ich stellte es dar, indem ich Jodphosphor auf Dinitronaphtalin einwirken liess; das dadurch erhaltene organische Jodür wurde zweimal umkrystallisirt,

dann mit heissem Wasser bis zur Herstellung einer Lösung von mittlerer Concentration behandelt, und letztere endlich durch Zusatz von etwas concentrirter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zersetzt. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag, den man abfiltrirt, mit kaltem Wasser wäscht und dann aus Alkohol oder Aether krystallisirt, oder selbst, wenn man ihn zuvor getrocknet hat, aus Chloroform. Bei dieser Darstellungsweise lässt sich an Stelle der Natronlauge kein Ammoniak anwenden, da dasselbe erst nach einiger Zeit und selbst dann unvollständig fällt, während Natronlauge sofort die ganze Menge der Substanz ohne die geringste Oxydation fällt. Das α-Diamidonaphtalin ist in kaltem Wasser etwas löslich; es löst sich sehr gut in heissem und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil in Form von röthlich gefärbten Krystallnadeln wieder aus. — In heissem Alkohol von 36° ist es viel leichter löslich und nimmt in concentrirten Lösungen das Ansehen des vom Licht etwas angegriffenen Anilins an. Wenn es aus alkoholischen Lösungen auskrystallisirt, bildet es farblose Nadeln. In Aether löst es sich selbst in der Kälte leicht, und man erhält es aus der Lösung beim vollständigen Verdampfen des Aethers in schönen Prismen. In kaltem, besonders aber in heissem Chloroform löst sich die Base mit grösster Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten sehr rasch in schönen Nadeln, die um so grösser sind, je verdünnter die Lösung war. Die so erhaltenen Krystalle sind fast immer ungefärbt; zuweilen jedoch erschienen sie in Folge theilweiser Veränderung leicht bräunlich-violett gefärbt, immer aber ausserordentlich glänzend.

Das α-Diamidonaphtalin ist fast ohne Zersetzung vollständig flüchtig, und kann man es in Folge dessen durch Sublimation vollständig rein in weissen Krystallen erhalten, die ein federfahnenförmiges Aeussere besitzen. Es hat nicht, wie das Naphtylamin, einen unangenehmen Geruch, sondern ist in der Kälte vollständig geruchlos. Durch Sublimation oder Krystallisation erhalten, schmilzt es, wenn es rein ist, immer bei 189.5°. Die geschmolzene Masse ist rothbräunlich und wird beim Erkalten krystallinisch. — Die eben erwähnten Eigenschaften des α-Diamidonaphtalins sind nicht vollständig übereinstimmend mit denjenigen der Base, wie sie Zinin durch Anwendung seiner allgemeinen Reductionsmethode erhalten hat; so schmilzt beispielsweise die Base nach Zinin bei 160°, während die von mir erhaltene einen 29.5° höher liegenden Schmelzpunkt besitzt. — Wenn man nun aber in Erwägung zieht, dass zu der Zeit, als dieser ausgezeichnete Chemiker seine Arbeit über das Diamidonaphtalin veröffentlichte, die Base β-Diamidonaphtalin, die ich noch beschreiben werde, und die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, noch unbekannt war, so kann man die Differenzen seiner Angaben mit den meinigen sehr leicht durch die Anwesenheit des ebenerwähnten

β-Diamidonaphtalins erklären, besonders, wenn man noch in Betracht zieht, dass die von ihm angewandte Reductionsmethode mit Schwefelammonium zur Darstellung weniger geeignet ist, als die von mir in Anwendung gebrachte.

Die trockene Base ist unveränderlich, selbst bei Einwirkung des Lichtes; in concentrirter Schwefelsäure suspendirt, löst sie sich leicht mit etwas rosenrother Farbe auf, die beim Erhitzen der Lösung etwas stärker hervortritt und durch Zusatz von Wasser in Fleischroth übergeht. Stärkeres Erhitzen der Schwefelsäurelösung ohne Wasserzusatz verursacht Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung eines Niederschlages von bräunlich-rother Farbe, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt. Die in Wasser suspendirten Krystalle der Base erzeugen mit Eisenchlorid eine sehr starke blauviolette Färbung (Diamidonaphtalin) und nach einiger Zeit einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich in Essigsäure, Alkohol und Aether löst.

Eine sehr verdünnte alkoholische Lösung der Base bildet mit Bariumhyperoxyd und Salzsäure eine blauviolette Lösung; wenn die Reaction nicht sehr rasch eintritt, so behält die filtrirte Lösung die blauviolette Farbe, wird aber beim Kochen roth, ganz so wie dies der Fall ist mit den violetten Lösungen, die beim Kochen Naphtazarin geben. Geht die Reaction energisch vor sich, und erhitzt man die Lösung, so wird sie braun, beinahe schwarz.

Die alkoholische Lösung giebt mit unterchlorigsaurem Kali eine rothe Flüssigkeit und einen ebenso gefärbten Niederschlag. Durch Zusatz von einem Tropfen Salzsäure geht die Farbe der Lösung in violett über, während sich ein blauer, sich rasch zersetzender Niederschlag bildet.

Durch salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure oder Salzsäure wird ein blauvioletter, sehr leicht zersetzbarer Niederschlag in der alkoholischen Lösung der Base erzeugt.

Die Verbindungen der Base lassen sich leicht herstellen durch Zusatz der betreffenden Säuren zu ihren Lösungen; dieselben sind im Allgemeinen in Wasser wenig löslich, beinahe unlöslich bei Gegenwart freier Säure.

Die Chlorplatin-Doppelverbindung kann manchmal in Form eines krystallinischen gelben Niederschlages erhalten werden; meistens aber erhält man ein braungelbliches Pulver und darauf Oxydationsprodukte der Base.

Mit concentrirter wässriger Arsensäurelösung behandelt, giebt die Base, indem sie sich mit rosenrother Farbe löst, die Arsenverbindung, die sich dann in kleinen Tafeln ausscheidet. Diese Krystalle werden, wenig erhitzt, violett, dann rasch braun und schliesslich schwarz, selbst wenn man nicht auf 100° erhitzt.

Die bei 100° getrocknete Substanz, der Analyse unterworfen, gab folgende Resultate:

			In Procenten. Gefunden.	Berechnet.
Angewandte Substanz:	0.2930 Gr.			
Gefunden: Kohlensäure	0.8160 -	Kohlenstoff	75.95	75.95
Wasser	0.1700 -	Wasserstoff	6.44	6.32.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel ab: $C_{10} H_6 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$.

β-Diamidonaphtalin.

Diese Base erhält man ganz auf dieselbe Weise, wie ich dies für das vorhergehende α-Diamidonaphtalin beschrieben habe; nur ist dabei zu beachten, dass man ein umkrystallisirtes Jodür derselben in concentrirterer Lösung anwende. Fällt man alsdann die noch heisse Lösung mit Natronlauge in schwachem Ueberschuss, so bildet sich, da die Temperatur dabei über 60° steigt, am Boden des Gefässes eine halbflüssige, beinahe wachsweiche Masse, während ein Theil davon schmilzt und in diesem Zustande in röthlichen, öligen Tropfen an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt oder an den Wänden des Gefässes hängen bleibt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Quantität dieses Körpers zu einer fast farblosen Substanz.

Wendet man zum Fällen Ammoniak statt Natronlauge an, so muss die Lösung des Salzes noch concentrirter sein, und hat man dabei auch während der Fällung einen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden. Weil bei Anwendung letzterer Fällungsmethode die Temperatur nicht so hoch steigt, so scheidet sich die Base sofort mit deutlich ausgesprochenem krystallinischen Character aus und ohne merkbare Spuren von Oxydation. Man trennt die abgeschiedene Base von der Flüssigkeit durch Decantation oder Filtration, je nachdem man das eine oder andere Reagens zur Fällung angewandt hatte; man wäscht alsdann mit wenig kaltem Wasser und trocknet auf porösen Thonscheiben zur Umkrystallisation. Ich ziehe zu letzterer Operation den Alkohol vor, der, in concentrirtem Zustande angewandt, ein sehr gutes Mittel abgiebt, um ein reines Produkt zu erhalten. Damit die Umkrystallisation gut gelinge, muss starker Alkohol in der Kälte benutzt werden; es löst sich darin die Substanz reichlich auf und giebt eine fast farblose Lösung. — Versäumt man dies und erhitzt während der Lösung, so erhält man immer eine rothbraune Flüssigkeit. Aus alkoholischen Lösungen, selbst wenn sie heiss bereitet wurden, erhält man auch nach einigen Tagen beim Verdampfen des Alkohols die Substanz nicht gut krystallisirt; fügt man jedoch zu der kalt oder heiss bereiteten alkoholischen Lösung die doppelte Menge destillirtes Wasser, so beginnt beinahe sofort die Abscheidung der Base in Form weisser Nadeln, welche dieselbe

im krystallisirten Zustande von völliger Reinheit darstellen, besonders wenn die Lösung kalt bereitet wurde; zuweilen erstarrt selbst die ganze Flüssigkeit zu einem einzigen Krystallbrei. Nach geschehener Filtration kann das noch ziemlich concentrirte Filtrat durch Zufügen neuer Mengen Wasser von Neuem Abscheidung von Krystallen geben; es bleibt jedoch immer noch eine gewisse Menge der Base in Lösung, die nicht im Zustande völliger Reinheit gewonnen werden kann. Welches nun aber auch das zur Fällung der Base angewandte Reagens gewesen sein mag, es ist unvermeidlich, dass ein Theil derselben in Lösung bleibe, den man aber durch Schütteln derselben mit Aether leicht erhalten kann; jedoch ist unangenehmer Weise beim Verdampfen der ätherischen Lösung zur Trockne eine Oxydation unvermeidlich, sodass man dabei immer unreine Produkte erhält.

Das β-Diamidonaphtalin schmilzt bei 66.5° und ist in höherer Temperatur flüchtig. Man kann es sublimiren, jedoch verwandeln sich des niedrigen Schmelzpunktes wegen die Krystalle bald in ölige Tropfen, die sehr schwer wieder in festen Zustand übergehen; selbst einige Stunden nach vollzogenem Schmelzen bleibt die ölige Masse unverändert, wird aber beim Berühren mit einem Glasstab sofort fest.

Der Dampf der Base besitzt einen dem Naphtylamin ähnlichen Geruch, wenn auch etwas weniger unangenehm; kalt und geschmolzen ist sie dagegen geruchlos.

Im Wasser löst sich die Base in grösserer Menge, als das α-Diamidonaphtalin. Eine heiss gesättigte wässerige Lösung derselben liefert beim Erkalten eine mehr oder weniger vollständige Krystallisation.

In Alkohol löst sie sich in der Kälte in allen Verhältnissen, ebenso in Aether; aus der Lösung in Letzterem kann sie jedoch nicht beim Verdampfen in Krystallen gewonnen werden, da sie sich hierbei immer als ölige Masse in einzelnen Tropfen ausscheidet, die sich mit der Zeit in ein Konglomerat durch Oxydation schon veränderter Krystalle verwandeln.

Sie ist in Chloroform, selbst in höherer Temperatur, weniger löslich, als das α-Diamidonaphtalin; die Lösungen darin erscheinen in der ersten Zeit farblos, und es setzen sich die Krystalle sehr schlecht daraus ab, während das Chloroform eine grünliche Farbe annimmt.

Die getrockneten Krystalle halten sich gut, obschon sie weniger Stabilität besitzen, als die der Base α-Diamidonaphtalin. Am Licht färben sie sich etwas; aber während die durch Oxydation veränderte Substanz bleichroth erscheint, ist die Base α unter denselben Umständen schmutzig violett.

In Suspension in kalter concentrirter Schwefelsäure färbt sie dieselbe rosa und bildet die Schwefelsäureverbindung, die sich rasch absetzt; beim Erhitzen löst sich dieselbe, während die Flüssigkeit braun

wird. — Ueber 100° erhitzt, wird die Flüssigkeit schmutzig weinroth, entwickelt schweflige Säure und scheidet schwarze, kohlehaltige Zersetzungsprodukte aus.

Die Chlorplatin-Doppelverbindung ist schwieriger, als die entsprechende Verbindung der Base α herzustellen; es ist ein leicht veränderliches, braunes Salz, welches in den meisten Fällen den Ueberschuss des Chlorplatins zersetzt und damit einen schwarzen Niederschlag und Oxydationsprodukte liefert. Wässrige Arsensäurelösung löst die Base bei geringem Erhitzen auf; aus dieser Lösung setzt sich das Arseniat in dünnen, glänzenden Blättchen ab, die sich beim Erhitzen unter denselben Bedingungen zersetzen, wie sie bei Base α angegeben. — Die Base, in alkoholischer Lösung mit Bariumhyperoxyd und Salzsäure zusammengebracht, erzeugt nicht die geringsten characteristischen Farbenveränderungen und wird kaum etwas schwarz. —

Durch salpetrigsaures Kali in wässriger Lösung wird sie nicht angegriffen; fügt man aber verdünnte Schwefelsäure zu, so erhält man einen zinnoberrothen Niederschlag, von dem später noch die Rede sein wird. Eisenchlorid erzeugt mit den Lösungen der Base einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag; sind die Lösungen sehr verdünnt, so entsteht anfangs nur eine gelbe Flüssigkeit, die nach und nach dunkler wird und schliesslich denselben Niederschlag absetzt.

Die gut über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

Angewandte Substanz:		0.2341 Gr.
Gefunden:	Kohlensäure	0.6535 Gr.
	Wasser	0.1362 Gr.

In Procenten.	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	76.13	75.95
Wasserstoff	6.46	6.32.

Diese Zahlen sind in Uebereinstimmung mit der Formel:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right..$$

Einwirkung von Oxalsäure auf α- und β-Diamidonaphtalin.

Oxalsäure verbindet sich mit beiden Basen sehr leicht; bei der Einwirkung auf die Base α entsteht ein Oxalat, das von Zinin schon besprochen wurde. Ich behalte mir vor, ebenfalls einige Worte darüber zu sagen, um eine vollständige Vergleichung desselben mit dem von der Base β gebildeten herbeizuführen.

Man kann das Oxalat der Base α erhalten durch Einwirkung von Oxalsäure auf die ebensowohl in alkoholischer, als auch in wässriger Lösung befindliche Base. Befindet sie sich in alkoholischer Lösung, so bildet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag; wendet

man wässrige Lösung an, so muss man beide Körper in kochendem Wasser lösen, wodurch sich alsdann beim Erkalten der zusammengebrachten Flüssigkeiten das Oxalat in dünnen, durchscheinenden Tafeln ausscheidet; dabei ist jedoch immer ein geringer Ueberschuss von Oxalsäure anzuwenden, weil dadurch eine grössere Unlöslichkeit des Oxalats herbeigeführt wird.

Das so erhaltene Oxalat ist eine ziemlich beständige Verbindung, die man umkrystallisiren kann; zuweilen zeigen jedoch die Krystalle auf der Oberfläche eine etwas hellviolette Färbung. In offenen Gefässen oder auch in verschlossener Glasröhre mit einem Oxalsäure-Ueberschuss auf 100° erhitzt, verhält sich das Oxalat α verschieden von dem Oxalat β.

Es enthält kein Krystallwasser und gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

		I.	II.
Angewandte Substanz:		0.2395	0.4843 Gr.
Gefunden:	Kohlensäure	0.5094	1.0310 Gr.
	Wasser	0.1127	0.2175 Gr.

In Procenten.	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.
Kohlenstoff	58.00	58.05	58.06
Wasserstoff	5.22	4.99	4.84,

was zu der Formel führt: $C_{10}H_6(NN_2)_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$

Wässrige Lösungen erhalten, wie durch alle Salze dieser Base, so auch durch dieses etwas röthliche Färbung.

Das Oxalat der Base β kann auf dieselbe Weise in wässriger oder alkoholischer Lösung dargestellt werden; weil aber bei Anwendung eines Ueberschusses von Oxalsäure in wässriger Lösung sofort complicirtere Reactionen vor sich gehen, so thut man besser, es in alkoholischer Lösung darzustellen. Man löst zu diesem Behufe die Base in möglichst wenig Alkohol und behandelt alsdann die Lösung mit Oxalsäure, die darin ein weisses Pulver von Oxalat erzeugt. Man kann dieses weisse Pulver aus Wasser umkrystallisiren, verliert aber dabei immer eine gewisse Menge der Substanz, da dieses Oxalat viel leichter löslich ist, als das Oxalat α.

Obschon es bei Gegenwart freier Oxalsäure schwerer löslich in Wasser ist, so kann man doch, wenn man zu erhitzen hat, Letztere nicht im Ueberschuss anwenden, da sie zum Eintreten vollständig verschiedener Reactionen Veranlassung giebt, die ich sofort näher beschreiben werde. Die heisse wässrige Lösung des neutralen, in alkoholischer Lösung dargestellten Oxalats β lässt beim Erkalten den grössten Theil des gelöst gewesenen Oxalats in glänzenden weissen Lamellen sich absetzen, die dem Jodkalium vollständig ähnlich erscheinen; die Mutterlauge bleibt aber dabei immer etwas gelblich ge-

färbt, und ist es unmöglich, bei weiterem Verdampfen den anderen Theil des Oxalats mit identischen Eigenschaften zu erhalten.

Das gut getrocknete Produkt gab bei der Analyse folgende Resultate:

Angewandte Substanz:		0.1945 Gr.
Gefunden:	Kohlensäure	0.4137 Gr.
	Wasser	0.0900 Gr.

In Procenten.	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	58.00	58.06
Wasserstoff	5.14	4.84.

Ich werde demnächst die Resultate der Versuche, die ich mit diesem Oxalat anstellte, und über welche ich der Akademie der Wissenschaften zu Lissabon schon eine Abhandlung einreichte, veröffentlichen.

Man kann in der That aus dieser Verbindung einen Körper erhalten, der in vollständig reinen Krystallen und mit allen Vorsichtsmassregeln hergestellt, eine der hübschesten bis jetzt in der organischen Chemie erhaltenen Substanzen vorstellt; denn er besitzt nicht nur vollständig die Farbe, sondern auch ganz den Glanz des metallischen Goldes; er kann von Goldgelb bis zur Farbe des Musivgoldes alle Schattirungen durchlaufen und ist dabei fast ganz unlöslich in heissem, völlig unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, überhaupt in allen neutralen Lösungsmitteln, an der Luft unveränderlich und ebenso bei Einwirkung verschiedener sehr energisch wirkender Reagentien, ausgenommen Ammoniak, sodass es, um ihn anzugreifen, beinahe seiner vollständigen Zerstörung bedarf.

Einwirkung des Oxalsäure-Aethyläthers auf das β-Diamidonaphtalin.

Der Oxalsäure-Aethyläther (bei 186° siedend) greift die Base β-Diamidonaphtalin mit einer gewissen Leichtigkeit an. Man erwärmt einen Theil der Base mit 10 Theilen Oxalsäure-Aethyläther in geschlossenen Röhren einen Tag lang auf 100°, öffnet das Rohr, in dem kein Druck vorhanden ist, und bringt die Masse in ein Becherglas. Die vollständig rothe Flüssigkeit enthält Krystallgruppen von derselben, nur etwas dunkleren Farbe; nachdem man diese entfernt hat, bleibt in der Flüssigkeit noch ein rothes Pulver suspendirt, das man durch Filtration davon trennen kann. Das Filtrat setzt nach einiger Zeit weitere Mengen derselben Substanz ab.

Man erhitzt das Filter mit dem Niederschlag, um den noch darin enthaltenen Oxalsäure-Aethyläther zu entfernen, und krystallisirt die Substanz nach vollständigem Trocknen aus Chloroform um, aus dem sie beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung in prachtvollen Nadeln sich ausscheidet, die, solange sie noch feucht sind, vollständig denen

der Chromsäure gleichen; sind sie getrocknet, so nehmen sie die lebhafte Farbe eines gut zubereiteten Vermillons an.

Diese Krystalle, gut bei 100° getrocknet, gaben, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

		I.	II.
Angewandte Substanz:		0.2362	0.1990
Gefunden:	Kohlensäure	0.6068	0.5128
	Wasser	0.1120	0.0939

Stickstoffbestimmung:	Angewandte Substanz	0.3129 Gr.
	Stickstoff	32.00 C. C.
	Thermometer	18.5°
	Druck	766^{mm}

In Procenten.	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.
Kohlenstoff	70.06	70.27	70.00
Wasserstoff	5.26	5.24	5.00
Stickstoff	11.87	—	11.66
Sauerstoff	12.81	—	13.34.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel des β-Aethylnaphtenoxamids überein, $C_{10}H_5(C_2H_5)\left\langle\begin{matrix}NH\text{--}CO\\ \vdots\\ NH\text{--}CO\end{matrix}\right.$ Man sollte hoffen, dass durch Einwirkung des Oxalsäure-Aethyläthers auf die Base sich Naphtenoxamid und Alkohol bilden müsse, nach der Formel:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + C_2O_2\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

$$= C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH\text{--}CO\\ \vdots\\ NH\text{--}CO\end{matrix}\right. + 2(C_2H_6O);$$

indessen, wie ich dies schon für das β-Dinitronaphtalin zeigte, wird das 3te Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs mit grosser Leichtigkeit ersetzt, was man bei der α-Dinitromodification nicht beobachten kann.

Aehnliche Unterschiede haben bei den Basen α und β statt, wenn man dieses 3te Wasserstoffatom durch das Radical Aethyl ersetzt; selbst wenn man gleiche Moleküle Oxalsäure-Aethyläther und der Base β mit Alkohol in geschlossenen Röhren bei 100° erhitzt, erhält man Aethylnaphtenoxamid. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Benzol; bei 195° verkohlt es, ohne zu schmelzen.

Die Base α, bei 100° in geschlossenen Röhren unter den eben beschriebenen Bedingungen erhitzt, wird durch den Oxalsäure-Aethyläther nicht merklich angegriffen; ich behalte mir vor, auf den dabei statthabenden Vorgang später noch zurückzukommen.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf α- und β-Diamidonaphtalin.

Die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf die Verbindungen des β-Diamidonaphtalins in wässrigen Lösungen ist Ursache der Bildung einer Diazoverbindung. Die Reaction beider Körper auf einander geht mit solcher Leichtigkeit vor sich, dass das Nitrit eines der empfindlichsten Reagentien auf selbst kleine Mengen der Verbindungen der Base β bildet.

Die salpetrige Säure bringt dieselbe Wirkung auf die freie Base hervor; aber die dabei erhaltenen Reactionsproducte sind nicht so rein, und ein Ueberschuss derselben bringt secundäre Reactionen zuwege, sodass das dabei erhaltene Produkt, anstatt roth zu sein, braun erhalten wird. Ich verfuhr dabei, wie folgt:

Man löst die Schwefelsäureverbindung β in Wasser, wobei man selbst gelinde Erwärmung zu Hülfe nehmen kann; es resultirt dabei eine schwach röthlich, fast wie Lösungen der Mangansalze gefärbte Flüssigkeit. Nach Erkalten der Lösung setzt man das in wenig Wasser gelöste salpetrigsaure Kali zu, sodass auf je 1 Molekül der Ersteren 1 Molekül des Letzteren kommt. Es bildet sich dabei sofort ein rother voluminöser Niederschlag, dessen Farbe etwas bleicher, als die des Zinnobers erscheint, und der sich unter dem Mikroskop als aus einem Conglomerate kleiner, bei durchfallendem Lichte beinahe farblos erscheinender Nadeln zusammengesetzt erweist. — Man filtrirt und wäscht auf dem Filter den Niederschlag mit kaltem destillirtem Wasser aus, bis das Waschwasser von Chlorbarium nicht mehr getrübt wird. Der so erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete Körper ergab, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

		I.	II.
Angewandte Substanz:		0.228 Gr.	0.2777 Gr.
Gefunden:	Kohlensäure	0.591 -	0.7135 -
	Wasser	0.096 -	0.1045 -

In Procenten.	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.
Kohlenstoff	70.69	70.69	71.00
Wasserstoff	4.67	4.18	4.15.

Obgleich die so erhaltenen Resultate schon zu der Aufstellung einer Formel führen können, so versuchte ich doch ein Lösungsmittel anzuwenden, das mir gestattete, die Substanz krystallisirt zu erhalten. Ich wandte zu diesem Zwecke Benzol an, das beim Erwärmen dieselbe leicht löst und sie beim Erkaltenlassen in glänzenden, durchscheinenden, bei reflectirtem Lichte rothen Nadeln sich absetzen lässt, die so fein sind, dass sie sich beim Trocknen zusammenrollen.

Der so krystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Körper gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

		I.	II.	III.
Angewandte Substanz:		0.1075	0.1812	0.2296 Gr.
Gefunden:	Kohlensäure	0.2800	0.4675	0.6015 „
	Wasser	0.0420	0.0715	0.0930 „

Stickstoffbestimmung:

		I.	II.
Angewandte Substanz:		0.3303	0.2544 Gr.
Gefunden:	Stickstoffvolum	71 C.C.	57 C.C.
	Temperatur	16.5°	25°
	Druck	759^{mm}	760^{mm}.

Auf Procente umgerechnet, ergab dies:

		I.	II.	III.	Berechnet.
Gefunden:	Kohlenstoff	71.03	71.36	71.43	71.00
	Wasserstoff	4.34	4.38	4.50	4.15
	Stickstoff	24.95	24.97	—	24.85.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Diazodiamidonaphtalins: $C_{10} H_7 N_3$, nach der Gleichung: $C_{10} H_{10} N_2 H_2 SO_4 + NO_2 K = C_{10} H_7 N_3 + KHSO_4 + 2H_2 O$.

Ich zog vor, an Stelle der salpetrigen Säure salpetrigsaures Kali anzuwenden, weil bei Gebrauch der ersten, obschon sich dieselben Produkte bilden, doch nie ein Ueberschuss der Säure zu vermeiden ist, der dann zur Bildung weiterer Zersetzungsproducte Veranlassung giebt. Wenn man salpetrige Säure auf die Salze der Base β in wässriger Lösung oder auch auf die in Wasser suspendirte freie Base selbst einwirken lässt, so erhält man zwar denselben rothen Körper, der aber sehr rasch braun wird in Folge weitergehender Zersetzung, während sich Stickstoff zu entwickeln beginnt.

Die Diazoverbindung ist eine in Wasser unlösliche Substanz, die im isolirten Zustande sehr beständig erscheint; sie löst sich in heissem Alkohol, ebenso auch etwas in kaltem. In Benzol ist sie beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten sehr gut krystallisirt aus. —

Sie verbindet sich mit Säuren, bildet aber sehr unbeständige Produkte mit denselben. Die Verbindung mit Schwefelsäure wird sehr leicht erhalten, wenn man die noch feuchte Diazoverbindung mit einem Gemenge von gleichen Theilen Säure und Wasser behandelt; man bringt die verdünnte Säure in eine Schale und setzt nach und nach die Diazoverbindung zu, wodurch sich, wenn man mit einem Glasstab bis zur vollständigen Lösung der Substanz umrührt, sofort eine gesättigte, tief weinrothe Lösung bildet, die sehr bald lange Nadeln von derselben Farbe absetzt, ohne dass man nöthig hätte, die

Körper zu erhitzen. Ist die Schwefelsäure verdünnter, oder wird sie in unzureichender Menge zugesetzt, so bildet sich an Stelle der Nadeln ein schwarzviolettes Pulver. Es ist ausserordentlich schwer, die Schwefelsäureverbindung von dem ihr anhängenden Schwefelsäureüberschuss vollständig zu befreien, da man sie weder mit Wasser, noch mit wässrigem Alkohol waschen kann; die kleinste Menge des Ersteren reicht hin, um sie zu zersetzen, wobei sie, unter Regeneration der Diazoverbindung, zinnoberroth wird. Phosphorsäure und Salzsäure geben ebenfalls krystallinische Produkte; die Letztere bringt selbst Bildung eines Körpers zuwege, dessen physikalische Eigenschaften denen des Sulfates vollkommen ähnlich sind. Wasser erzeugt aus diesen Verbindungen immer wieder den ursprünglichen Körper. Die salzsaure Verbindung des Körpers ist noch unbeständiger, als die schwefelsaure und krystallisirt noch schwieriger; um sie zu trocknen und den Ueberschuss der Salzsäure zu entfernen, brachte ich sie im Vacuum auf Aetzkalk, fand aber nach einiger Zeit an Stelle der getrockneten Substanz immer wieder die regenerirte rothe Diazoverbindung. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Letztere unter Freiwerden schwefliger Säure reducirt. — Um das reine Sulfat zu erhalten, stellte ich die verschiedensten Versuche an, immer aber mit unzureichendem Erfolg. So z. B. erhielt ich beim Trocknen des Sulfates auf porösem Porzellan eine Substanz, die, der Analyse unterworfen, eine Schwefelsäurequantität ergab, welche mit keiner Formel völlig in Einklang zu bringen war. —

Eisessig löst die Substanz nicht in hinreichender Menge auf, um mit derselben ähnliche Verbindungen, wie die anderen Säuren zu liefern.

Da ich gefunden hatte, dass das Sulfat in Eisessig etwas löslich war, so behandelte ich dasselbe in der Wärme damit, erhielt aber beim Erkalten nur äusserst wenige krystallinische Substanz, die, der Analyse unterworfen, Resultate lieferte, welche mit grösster Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit eines Moleküls der Säure auf ein Molekül der Substanz ergaben, die ich jedoch wegen der dabei erhaltenen Differenzen noch nicht als definitive Resultate veröffentlichen kann; die Formel dazu würde sein: $C_{10} H_7 N_3 H_2 SO_4$.

Man gelangt zu ganz derselben Schlussfolgerung, wenn man die zuerst auf porösem Porzellan getrocknete Substanz mit vollständig wasserfreiem Alkohol und hierauf mit Aether behandelt.

Salpetersäure von mittlerer Concentration greift die Substanz an unter Bildung eines braunen Körpers, während die Säure intensiv gelb gefärbt erscheint, analog der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze des β-Diamidonaphtalins oder auf die freie Base.

Kalilauge (1 Kali, 2 Wasser) löst die Diazoverbindung auf und bildet dann unmittelbar danach weinrothe Nadeln, analog dem Sulfat; einige Zeit später wird die Substanz, selbst in der Kälte, braun;

während sich nun eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, setzt sich ein schwarzes Pulver ab, und die Zersetzung ist eine vollständige.

Setzt man aber in dem Moment, wo sich die ersten Nadeln abzuscheiden beginnen, der Flüssigkeit viel Wasser zu, so erhält man die ursprünglich angewandte Diazoverbindung wieder.

Man kann den Schmelzpunkt der Diazoverbindung nicht bestimmen, da sie sich schon vor Beginn des Schmelzens unter Verkohlung zersetzt. Sie ist theilweise flüchtig, und der sublimirte Körper erscheint roth, leicht, ähnlich dem Alizarin; der Geruch des Dampfes erinnert an den des Indigos.

Ich habe untersucht, ob der bei der Zersetzung des oben erwähnten Sulfates erhaltene rothe Körper identisch mit der ursprünglich angewandten Diazoverbindung sei, und unterwarf, um dies zu constatiren, denselben der Analyse mit folgenden Resultaten:

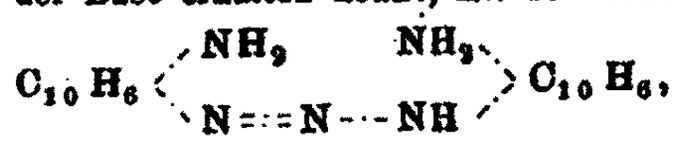
Angewandte Substanz:		0.2636 Gr.
Gefunden:	Kohlensäure	0.6840 -
	Wasser	0.1080 -

Stickstoffbestimmung:	Angewandte Substanz	0.3234 Gr.
	Stickstoffvolum	73.5 C. C.
	Thermometer	25°
	Druck	755.5^{mm}

In Procenten.	Gefunden,	Berechnet (nach oben aufgestellter Formel).
Kohlenstoff	70.76	71.00
Wasserstoff	4.55	4.15
Stickstoff	25.17	24.85.

Obschon die aus den Diamin- erhaltenen Diazoverbindungen nur wenig bekannt sind, so kann man doch über ihre wahre Constitution nicht im Unklaren sein. Für die eben beschriebenen Körper muss diese Constitution die folgende sein, wo die 3 Atome Wasserstoff durch 1 Stickstoffatom ersetzt sind:

In der Absicht, zu untersuchen, ob ich noch ein zweites Diazoderivat durch Einwirkenlassen von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle der Base erhalten könne, mit der Constitution:



wie sich dies aus der Theorie voraussagen lässt, stellte ich verschiedene Versuche an; ich habe dies jedoch unter den von mir herge-

stellten Bedingungen nicht constatiren können, da bei der Einwirkung der salpetrigen Säure zuerst das eben beschriebene Diazoderivat entsteht, und dann sich braune Produkte bilden, deren Zusammensetzung sich bei Weitem nicht der eben erwähnten Formel nähert. Ich werde hierauf später noch zurückkommen, indem ich für jetzt bemerke, dass das von mir beschriebene Diazodiamidonaphtalin sich sowohl mit Säuren, als mit Basen verbindet; jedoch sind alle diese Verbindungen von sehr unbeständiger Natur. Ich behalte mir jedoch vor, noch festzustellen, wie die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze des oben beschriebenen Diazoderivates vor sich geht, und ebenso, ob es möglich ist, das letzte Wasserstoffatom im Amid und 2 weitere Wasserstoffatome der Säure durch ein zweites Stickstoffatom zu ersetzen; gleichzeitig erlaube mir auch zu bemerken, dass ich einige aus diesem Körper resultirende Verbindungen dargestellt und untersucht habe. —

Salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kali wirken auf die Base α-Diamidonaphtalin oder deren Salze in wässriger Lösung ein, bringen aber dabei keinerlei charakteristische Reactionen zuwege, und, wie auch die Verhältnisse gestaltet seien, man erhält immer einen braunschwarzen, sich in Flocken absetzenden Körper.

Lissabon, Laboratorium der polytechn. Schule, den 19. Febr. 1874.

---

98. C. Hell und A. Wittekind: Synthese der Tetramethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns in diesen Berichten [1]) Versuche mitgetheilt, welche ihn zur Synthese eines Korksäureäthylesters geführt hatten. Wie vergleichende Untersuchungen, die demnächst veröffentlicht werden sollen, gezeigt haben, ist die so dargestellte Korksäure nicht identisch mit der, welche durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhalten wird. Dieses Ergebniss hat, wie leicht erklärlich, das Interesse gesteigert, über die Natur der Oxydationskorksäure näheren Aufschluss zu erhalten, und wir glaubten, dieses Ziel am sichersten dadurch zu erreichen, dass wir die Synthese anderer theoretisch möglicher Korksäuren versuchten, um durch ein vergleichendes Studium die Identität oder Isomerie festzustellen. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die vorliegende Arbeit unternommen, als deren Resultat wir eine weitere mit der Korksäure isomere Säure, die Tetramethylbernsteinsäure, zu verzeichnen haben. Wir haben da-

[1]) Diese Ber. VI, 28.

bei dieselbe Reaction, die bei der gebromten Normalbuttersäure in so einfacher Weise den Erwartungen entsprochen, die Einwirkung von feinvertheiltem Silber, auch auf den Monobromisobuttersäureäthylester ausgedehnt.

Die zu unsern Versuchen verwendete Isobuttersäure war durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt; der zwischen 149° und 153° siedende Theil derselben wurde mit einem Mol.-Gew. Brom in geschlossenen Röhren so lange auf ca. 140° erhitzt, bis die dunkle Farbe des Broms verschwunden war und einer hellweingelben Platz gemacht hatte. Nach dem Aufblasenlassen der Röhren wurde ihr Inhalt in der bekannten Weise durch Lösen im mehrfachen Volumen Alkohol und Einleiten von trocknem Salzsäuregas in den Aethylester übergeführt und dieser durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Da über die Eigenschaften des Monobromisobuttersäureäthylesters nur unvollkommene Angaben existiren (Markownikoff[1]) hat nur die Eigenschaften der freien Säure angegeben), so haben wir uns bemüht, denselben vollkommen rein zu erhalten. Der Monobromisobuttersäureäthylester ist im reinen Zustande eine farblose, schwach lichtbrechende Flüssigkeit, die einen angenehmen, ätherischen, aber nicht an Früchte erinnernden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack besitzt und überhaupt im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit dem α-Brombuttersäureäthylester zeigt. Der Siedepunkt liegt jedoch bedeutend niedriger, 158—159° C. bei 739.9 Bar.; das spec. Gew. ist etwas grösser, 1.328 bei 0° und 1.300 bei 19.5° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen:

C = 37.2 pCt. statt 36.9 pCt;

H = 5.9 pCt. statt 5.64 pCt.; Br 41.2 pCt. statt 41.08 pCt.

Zur Ueberführung in den betreffenden Korksäureäthylester wurde derselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge feinvertheilten Silbers in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Wie schon an der Farbenänderung des Silbers erkannt werden konnte, hatte bei dieser Temperatur die Reaction stattgefunden. Der flüssige Inhalt des Rohrs, in welchem kein Druck zu bemerken war, wurde hierauf durch Absaugen und Waschen mit Aether vom Bromsilber getrennt, der Aether auf dem Wasserbad abdestillirt und der Rückstand, welcher sich vollkommen bromfrei erwies, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt. Hierbei ging die grössere Hälfte der Flüssigkeit unter 200°, etwa ein Viertel zwischen 200 und 250° und der Rest oberhalb dieser Temperatur über. Diese Beobachtungen weichen wesentlich ab von denen, welche der Eine von uns früher bei der Einwirkung von feinvertheiltem Silber

[1]) Ann. Ch. Pharm. 153, 230.

auf Jodmethyl und α-Brombuttersäureäthylester gemacht hatte [1]). Während damals der Destillationsantheil, welcher unter 200° überging, höchst unbedeutend war und die Hauptmasse zwischen 230 und 240° überdestillirte, hatte dieses Mal fast das umgekehrte Verhältniss stattgefunden. Da nun beide Mal unter denselben Versuchsbedingungen operirt, nur dieses Mal das Methyljodür als unwesentlich für die Reaction weggelassen wurde, so musste der Grund der schlechten Ausbeute gerade in der Abwesenheit des Methyljodürs zu suchen sein. Wenn dasselbe auch keinen directen Antheil an der Reaction nahm, so schien es doch dadurch zu wirken, dass es als Verdünnungsmittel eine weitergehende Zersetzung des Reactionsproduktes verhütete. In der That zeigte es sich auch, dass, als wir gleichzeitig mit dem Ester etwas Methyljodür in die Röhre brachten, die Ausbeute an über 200° siedenden Produkten wesentlich erhöht wurde.

Aus dem zwischen 200 und 250° siedenden Antheil der Destillation liess sich durch wiederholtes Fractioniren ein Produkt isoliren, welches constant zwischen 230 und 231° (uncorr.) siedete, und das bei der Analyse die Zusammensetzung eines Korksäureäthylesters ergab:

C = 62.3 pCt. statt 62.6 pCt.; H = 9.8 pCt. statt 9.6 pCt.

Der ganzen Bildungsweise nach ist dasselbe als der Aethylester der Tetramethylbernsteinsäure zu betrachten. Es ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, von angenehmem, ätherischem Geruch und scharfem Geschmack, welche unmerklich schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1.012 bei 0° und 1.0015 bei 13°.5) ist und den oben angegebenen Siedepunkt besitzt. Durch alkoholisches Kali wird es leicht verseift. Zu gleicher Zeit scheint jedoch, zum Theil wenigstens, eine weitergehende Zersetzung stattzufinden; denn wird nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Kalihydrat der Alkohol durch Destillation entfernt, so lässt sich der alkalischen Flüssigkeit, auch wenn ganz reiner Ester dem Verseifungsprocess unterworfen wird, durch Aether eine nicht unbeträchtliche Quantität eines nicht sauren und durch Kali nicht weiter verändert werdenden Oels, das unmerklich schwerer als Wasser und mit demselben nicht mischbar ist, entziehen, über dessen Natur wir wegen zu geringen Materials noch keine Andeutungen zu geben vermögen. Die durch wiederholtes Schütteln mit Aether vollkommen von diesem öligen Körper befreite Lösung wird nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf's Neue mit Aether geschüttelt. Derselbe entzieht jetzt der Lösung die Säure, welche nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt und zunächst durch Absaugen und Pressen zwischen Filtrirpapier von einer geringen Menge einer schwarzen Substanz getrennt, schliesslich durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein erhalten werden kann. Die

[1]) A. a. O. S. 29.

Tetramethylbernsteinsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, häufig kuglig zusammengeballten Aggregaten, welche aus quadratischen Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden zu bestehen scheinen. Sie schmilzt constant bei 95° und erstarrt nur wenige Grade unterhalb dieser Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie nicht flüchtig, in höchst geringem Masse bei 100°, bei höherer Temperatur dagegen sublimirt sie ohne Zersetzung in leichten, breiten, federförmigen Blättchen, welche noch denselben Schmelzpunkt, wie die nicht sublimirte Säure besitzen. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser äusserst leicht, in kaltem Wasser dagegen schwerer löslich. 100 Theile Wasser von 11° lösen 2.2 Theile Säure auf. Das Ammonium-, Kalium-, Natriumsalz sind ungemein leicht löslich und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten. Beim Verdunsten des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade bleibt eine in Wasser schwer lösliche Substanz zurück, welche ein saures Salz oder die freie Säure selbst zu sein scheint. Das Barium-, Calcium-, Bleisalz sind weisse voluminöse Niederschläge, das Kupfersalz ist ein bläulich-grüner Niederschlag.

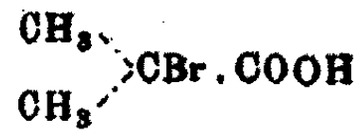
Das Silbersalz (55.4 pCt. Ag statt 55.6 pCt. Ag), durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein rein weisser, pulveriger Niederschlag, der sich am Lichte sehr rasch bräunt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser: 10000 Theile H_2O von 10° lösen etwa 4 Theile des Salzes auf.

Vergleicht man die oben angegebenen Eigenschaften der Tetramethylbernsteinsäure mit denen der Oxydationskorksäure, so bemerkt man solche charakteristische Unterschiede, dass an eine Identität der beiden Säuren gar nicht zu denken ist. Die Oxydationskorksäure krystallisirt in Nadeln, schmilzt nach den Angaben von Arppe [1]), die wir auch bestätigen können, bei 140°; sie ist in Aether schwer löslich; von Wasser lösen 100 Theile nur 0,5 Theile Säure auf. Das Silbersalz ist so unlöslich, dass in einer Lösung desselben durch Salzsäure nur ein schwaches Opalisiren hervorgebracht wird. Der Aethylester der Korksäure siedet, in demselben Apparat und mit demselben Thermometer bestimmt, bei 260—266°, also 30° höher, als der unserer Säure. Diese wenigen Angaben werden genügen, um die Thatsache über jeden Zweifel zu erheben, dass zwischen der Tetramethylbernsteinsäure und der Korksäure nur der Fall einer Isomerie vorlegt.

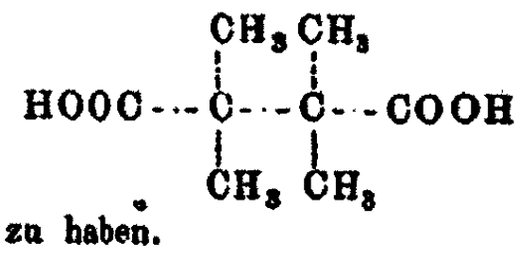
Was die Constitution der Tetramethylbernsteinsäure anbelangt, so haben wir dieselbe schon durch ihren Namen angedeutet. Berücksichtigt man, dass Markownikoff das durch directe Einwirkung von Brom auf Isobuttersäure entstehende Monobromsubstitutionsprodukt als α-Bromisobuttersäure von der Zusammensetzung

---

[1]) Chem. Centr. 1865, 209.



nachgewiesen hat, und dass die Einwirkung des feinvertheilten Silbers am ungezwungensten erklärt wird, wenn man annimmt, die durch den Austritt von Brom in 2 Mol. Gew. freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten verbinden sich gegenseitig, so glauben wir, für den Namen Tetramethylbernsteinsäure und für die Formel



volle Berechtigung zu haben.

Die Constitution der Oxydationskorksäure ist durch allerdings noch nicht erklärt, aber doch in bedeutend engere Grenzen eingeschränkt worden. Da nun auch die aus der α-Brombuttersäure erhaltene Säure, welcher wir den Namen Diäthylbernsteinsäure beilegen zu dürfen glauben, gleichfalls nicht identisch mit der Korksäure ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch eine Propylmethyl und eine Butylbernsteinsäure nur isomer mit derselben sind, und dass die Korksäure überhaupt in die Reihe der normalen Kohlenstoffverbindungen, d. h. solcher, welche die Kohlenstoffatome in einer fortlaufenden Kette verbunden enthalten, gehört. Der hohe Schmelzpunkt derselben und der hohe Siedepunkt ihres Aethylesters scheint wenigstens für diese Annahme zu sprechen.

Wir werden uns auch in Zukunft mit Synthesen von Korksäuren beschäftigen und hoffen, unsere hier ausgesprochenen Vermuthungen experimentell begründen zu können.

---

99. F. Fittica: Ueber das aus normalem Propylbromür und krystallinischem Bromtoluol dargestellte synthetische Cymol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. März.)

Im Jahre 1868 stellten Fittig, Schaeffer und König[1]) ein Propylmethylbenzol von dem Siedepunkte 178° aus normalem Propylbromür, Bromtoluol und Natrium nach der Fittig'schen Reaction dar. Aus demselben konnte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure und aus dieser mittelst Chromsäure Terephtalsäure erhalten werden. Da das Cymol aus Campher gleichfalls die-

[1]) Annalen Bd. 145, S. 334.

selben Oxydationsproducte gab, so war dadurch der Nachweis geführt, dass die relative Stellung der Seitenketten Methyl und Propyl in beiden Cymolen dieselbe war. Die Frage aber, ob in beiden Körpern dasselbe Propyl fungire oder nicht, wurde nicht zugleich erledigt, und zwar deshalb nicht, weil das von Fittig, Köbrich und Jilke[1]) früher aus dem Camphercymol dargestellte Trinitrosubstitutionsprodukt aus dem synthetischen Cymol nicht wiedergewonnen werden konnte.

Meine letzten Arbeiten über die Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol[2]), welche durch die Feststellung der völligen Identität unter sich kürzlich ihren Abschluss fanden, haben mir die Frage, welches von den beiden möglichen Propylen seinen Platz in diesen Cymolen behaupte, sehr nahe gelegt. Es schien mir sehr wahrscheinlich, dass das Camphercymol und damit zugleich die anderen Cymole (Normal-) Propylmethylbenzole seien. Dass Fittig im Jahre 1868 dies nicht bestätigt fand, vielmehr sich der Ansicht zuneigte, dass das Camphercymol als Isopropylmethylbenzol zu betrachten sei, war mir deshalb nicht auffallend, weil zu der Zeit, als die Fittig'schen Versuche ausgeführt wurden, das krystallinische, bei 28° schmelzende Parabromtoluol (von Wallach[3]) im Jahre 1869 dargestellt) noch nicht bekannt war. Es wurde deshalb unzweifelhaft mit unreinem Material gearbeitet. Meine hier kurz zu beschreibenden Versuche, die mittelst aus Alkohol umkrystallisirtem reinem Parabromtoluol ausgeführt worden sind, haben nun entschieden, dass in den unter sich identischen Cymolen das normale Propyl fungirt.

Der zur Verwendung kommende normale Propylalkohol war aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen. Er besass den richtigen Siedepunkt und wurde durch Brom und Phosphor in Bromür übergeführt. Die bei 71° siedenden Antheile des Produktes der Einwirkung kamen zur Anwendung. Das krystallinische Bromtoluol war durch langsames Eintropfenlassen von Brom in mit etwas Jod versetztes abgekühltes Toluol, Reinigen der Masse mit Kali und Schwefelblumen und Rectification bereitet. Durch den Jodzusatz vermeidet man die Bildung des lästigen Brombenzyls fast ganz, erhält somit auch reichlichere Ausbeute.

Die gemischten Bromüre wurden dann in Aether gegossen, in welchen vorher Natriumscheiben eingetragen waren. Die Einwirkung ging bei 0° vor sich. Nach beendigter Operation wurde der Aether auf dem Wasserbade entfernt, das Produkt der Einwirkung aus dem Oelbade vom Bromnatrium abdestillirt und rectificirt bis zum Siedepunkte 175 — 176°. Der so gewonnene Körper bestand aus einem wasserhellen Oel von schwachem, angenehmen Geruch, dessen Ver-

[1]) Annalen Bd. 145, S. 129.
[2]) Diese Ber. VI, S. 938.
[3]) Doctordissertation, Göttingen.

brennung gut stimmende Zahlen für die Formel $C_{10}H_{14}$ gab. Die Oxydation desselben mit Salpetersäure lieferte die bei 176° schmelzende Paratoluylsäure und diejenige mit Chromsäure Terephtalsäure.

Etwa 8 Grm. des Kohlenwasserstoffs habe ich in auf 50° erwärmte Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. getröpfelt, ganz auf dieselbe Weise, wie dies bei dem Camphercymol und den Cymolen aus Ptychotis-Oel und Thymol[1]) geschah. Nach dem Eingiessen des sauren Gemisches in Wasser und Auswaschen des untergesunkenen Oels mit Sodalösung, wurde das Letztere mit Wasserdampf destillirt. Das übergetriebene Oel, welches in Wasser untersank, zeigte die Eigenschaften des α-Mononitrocymols und gab bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer und bei der Stickstoffbestimmung befriedigende Resultate für die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$. — Der Rückstand vom Destillate war zwar gering; aber durch Kochen mit Alkohol entstanden daraus Krystalle, welche in Letzterem schwer löslich waren und aus demselben sternförmig vereinigt krystallisirten. Sie zeigten den Schmelzpunkt bei 125°, wodurch sie sich als das von Landolph[2]) und später von mir[2]) beschriebene feste Mononitrocymol charakterisirten. Ich habe übrigens gefunden, das der letztere Körper aus dem synthetischen Cymol nicht erhalten wird, wenn man nicht vorschriftsmässig nitrirt und aus der Rohmasse sorgfältig das flüssige Mononitrocymol abdestillirt.

Das Letztere wurde noch zur weiteren Feststellung seiner chemischen Natur mittelst Chromsäure in die Mononitrotoluylsäure übergeführt. Dieselbe zeigte sich identisch mit der Landolph'schen β-Mononitrotoluylsäure[3]), die, ohne zu schmelzen sublimirt werden kann, und die meinen vergleichenden Untersuchungen zufolge[4]) je aus den drei α-Mononitrocymolen des Camphers, des Ptychotis-Oels und des Thymols entsteht.

Durch die Identität der zwei charakteristischen Mononitrosubstitutionsproducte des synthetischen Cymols mit denen des Camphercymols und mithin der Cymole aus Ptychotis-Oel und Thymol ist in den beschriebenen Untersuchungen zur Genüge festgestellt, dass die drei Letzteren Normalpropylmethylbenzole sind, in welchen, wie früher dargethan ist, Methyl und Propyl die Parastellung einnehmen.

[1]) Diese Ber. VI, S. 940.
[2]) Diese Ber. VI, S. 986 und 988.
[3]) Diese Ber. VI, S. 986.
[4]) Diese Ber. VI, S. 988.

100. O. Wallach: Methode zur Darstellung sauerstoffreier Basen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. März.)

Erster Theil.

Es ist bekannt, dass fünffach Chlorphosphor häufig Wasser entziehend wirkt, dass er zum z. B. Acetamid leicht in Acetonitril überführt. Ebenso weisen aber viele Beobachtungen darauf hin, dass PCl_5 der Alkoholgruppe gegenüber sich indifferenter zeigt, dass er die an C gebundene Gruppe OC_2H_5 oder OCH_3 u. s. w. meist schwer angreift, eine Thatsache, welche durch das verschiedene Verhalten dieses Reagens, z. B. gegen Chloralhydrat und Chloralalkoholat genügend illustrirt wird.

Es schien nun die Entscheidung der Frage von grossem Interesse zu sein, wie PCl_5 sich gegen sauerstoffhaltige Amide, also gegen Aldehydammoniake und vorzugsweise gegen Säureamide verhalten würde, wenn die Möglichkeit der directen Wasserentziehung nicht gegeben ist.

Der bekannten Thatsache gegenüber, dass PCl_5 Acetamid in Acetonitril verwandelt, war also z. B. zu constatiren, wie Aethylacetamid sich unter denselben Bedingungen verhalten würde.

In dem Folgenden veröffentliche ich in Kürze einen Theil der nach dieser Richtung hin gewonnenen Resultate.

Für die ersten Versuche diente mir das verhältnissmässig am leichtesten zugängliche substituirte Amid, das Diaethyloxamid. 1 Mol. des Letzteren und 2 Mol. PCl_5 treten beim Vermischen freiwillig unter HCl-Entwicklung in Wechselwirkung, und zwar verläuft die Reaction, wie es scheint, in zwei Phasen. Aus der zuerst entstandenen hellgelben Flüssigkeit kann durch Zusatz von Wasser Diaethyloxamid regenerirt werden; sie enthält neben $POCl_3$ wahrscheinlich die Verbindung

$$\begin{array}{l} CCl_2 . NH . C_2H_5 \\ | \\ CCl_2 . NH . C_2H_5. \end{array}$$

Lässt man das hellgefärbte Reactionsproduct ruhig stehen, so tritt gewöhnlich nach einiger Zeit freiwillig noch einmal unter Wärmeentwickelung eine starke HCl-Abspaltung ein, die ganze Masse färbt sich dunkelbraun, und nun fällt beim Zusatz von Wasser Nichts mehr aus. Destillirt man jetzt das entstandene $POCl_3$ ab, so hinterbleibt ein Rückstand, das salzsaure Salz einer starken Base.

Diese kann durch geeignete, anderen Orts zu beschreibende Operationen leicht abgeschieden werden und stellt dann zunächst eine schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit vor. Die Ausbeute ist reichlich: gut geleitete Operationen müssen sicher 60 Proc. vom Gewicht des angewandten

Aethyloxamids an roher Base ausgeben. Das Rohprodukt enthält noch Verunreinigungen, von denen es durch Rectification getrennt werden muss. Zunächst destillirt aus der, wenn auch lange Zeit über KOH getrockneten, Flüssigkeit zwischen 40 — 70° scheinbar eine zwischen diesen Temperaturen siedende Base über. Dies Produkt ist aber lediglich wasserhaltiges Aethylamin [1]).

Die Hauptmenge siedet von 215 — 220°, und die mehrfach über Aetzbaryt rectificirte Verbindung kocht constant bei 217 — 218°.

Der Körper ist sauerstofffrei, enthält aber neben C, H, N noch Chlor. Zahlreiche Analysen ergaben die Formel $C_6H_9ClN_2$. Die Entstehung der Base aus dem Diaethyloxamid erklärt sich aus folgenden Gleichungen;

$$1)\quad \begin{matrix} CO.NH.C_2H_5 \\ | \\ CO.NH.C_2H_5 \end{matrix} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + \begin{matrix} CCl_2.NH.C_2H_5 \\ | \\ CCl_2\ \ NH.C_2H_5 \end{matrix}$$

$$2)\quad C_6H_{12}Cl_4N_2 - 3HCl = C_6H_9ClN_2.$$

Auf Erörterung der Constitution dieses neuen Körpers will ich hier vor der Hand nicht eingehen. Indess erscheint es angebracht, einen Namen für diese Substanz zu wählen, für die sich voraussichtlich eine grosse Anzahl von Homologen leicht wird darstellen lassen. Um durch den Namen an die Entstehungsweise der Verbindung zu erinnern, nenne ich den Atomcomplex $C_6H_{10}N_2$, der aus dem genannten durch Ersetzung von Cl durch H entstehen würde: Oxalaethylin, die durch Einwirkung von PCl_5 auf Aethyloxamid entstehende Base also Monochloroxalaethylin. Nach dieser Bezeichnung würde ein entsprechender mit Methylamin dargestellter Körper von einem Oxalmethylin, ein aus Aethylsuccinamid gewonnener von einem Succinaethylin sich ableiten u. s. f.

Die physikalischen Eigenschaften des Chloroxalaethylins bieten viel Bemerkenswerthes.— Die reine, vom Siedepunkt 217—218° gewonnene Verbindung ist ein wasserhelles, öliges Liquidum von nar-

---

[1]) Es sei erlaubt, hier im Vorübergehen einige gemachte Beobachtungen über diesen Körper kurz mitzutheilen.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Aethylamin festes Kali im Ueberschuss, so erhält man zwei Schichten, von denen die obere eine sehr concentrirte Lösung von Aethylamin in Wasser ist. Diese Schicht abgehoben und abermals über Kalistücke gestellt, lässt Letzteres völlig intact, das Kali nimmt gar kein Wasser mehr aus der Lösung auf. Destillirt man diese Flüssigkeit, so spaltet sich zwar anfangs gasförmiges Aethylamin ab; sehr bald beginnt aber eine Flüssigkeit überzugehen, und, ehe das Thermometer 75° zeigt, ist die ganze Masse destillirt, sodass es scheint, als habe man es hier mit einer hydratartigen Verbindung des Aethylamins zu thun. — Auch die ursprünglich untere, Kalihydrat in Lösung enthaltende Schicht zeigt Eigenthümlichkeiten. Es setzen sich aus ihr, und zwar vorzugsweise an noch darin enthaltenes festes Kali, zum Theil grosse rhombische Pyramiden ab. Es ist das eine Krystallisation von KOH mit Wasser, deren Entstehen durch Anwesenheit der Aethylaminlösung begünstigt zu werden scheint.

cotischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Sie ist brennbar, löst Kautschuk sehr stark (weshalb man dieses bei der Destillation und als Verschlussmittel völlig vermeiden muss) und hat ein spec. Gewicht von 1.1426 bei 15° (mit der Mohr'schen Waage bestimmt). Bei längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrt die Base zu einer festen, krystallinischen Masse, die bei Zimmertemperatur langsam wieder schmilzt, und einmal geschmolzen, nur durch abermaliges langes und starkes Abkühlen wieder erstarrt, durch einen Krystall von derselben Substanz aber sofort fest wird. In der halbgeschmolzenen Masse schiessen leicht sehr schön ausgebildete, mehr als Centimeter lange, durchsichtige Krystalle an. — Das Chloroxalaethylin löst sich in Alkohol, Aether und in viel Wasser, ist aber in warmem Wasser unlöslicher, als in kaltem; es zeigt daher die beim Coniin schon beobachtete Erscheinung, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur gemachte klare, wässrige Lösung schon durch die Wärme der Hand sich trübt und undurchsichtig wird. Auch die wässrige Lösung ist stark alkalisch, ätzend und schmeckt bitter.

Zur weiteren Constatirung der Formel wurde eine Reihe von Salzen dargestellt. Alle sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und können meist aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt werden.

Das salzsaure Salz, $C_6H_9ClN_2 . HCl$ enthält Krystallwasser; man erhält es in Nadeln oder Prismen. Das wasserfreie Salz ist ungemein hygroscopisch und nimmt sein Krystallwasser an der Luft wieder auf. — Das Salz sublimirt schon bei 100° und lässt sich destilliren.

Mit Platinchlorid giebt es ein in grossen, wasserhaltigen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Das schwefelsaure Salz ist ähnlich dem salzsauren.

Sehr charakteristisch ist das oxalsaure Chloroxalaethylin $C_6H_9ClN_2$, $(COOH)_2$. Es wird durch Vermengen einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure mit einer alkoholischen Lösung der Base in Lösung erhalten und durch Aether in weissen Nadeln ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in Prismen.

Das sonstige chemische Verhalten des Chloroxalaethylins ist das einer tertiären Base. Jodmethyl wirkt heftig auf dasselbe ein. Man erhält: Chloroxalaethylin-Jodmethyl $C_6H_9ClN_2 . JCH_3$ als blättrige Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse, gegen Licht beständige Nadeln oder auch grössere Krystalle bildet und mit Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann. In heissem Kali löst sich die Verbindung, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert ab; längeres Kochen mit Kali zerlegt sie unter Aethylamin-Abspaltung.

Durch Addition mit Jod lässt sich aus dem Jodmethyl-Chloroxalaethylin ein in jodfarbnen Blättern krystallisirendes Polyjodid, mit

Brom ein hochrothes, zollgrosse Platten bildendes Polybromid darstellen.

Feuchtes Silberoxyd erzeugt mit der Jodmethylverbindung ein Chloroxalaethylinmethyloxydhydrat als alkalische, zerfliessliche Salze bildende Flüssigkeit.

Chloroxalaethylin-Jodaethyl $C_6H_9ClN_2$, JC_2H_5, bildet, wie die Methylverbindung dargestellt, zerfliessliche Blätter: aus alkoholischer Lösung wird es mit Aether als Oel gefällt.

Chloroxalaethylin-Bromaethyl $C_6H_9ClN_2$, BrC_2H_5 entsteht beim Erwärmen der freien Base mit Bromaethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und ist eine syrupförmige, über Schwefelsäure zu hygroscopischen Nadeln erstarrende Masse, welche mit Brom ein Polybromid giebt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, sich durch seine Krystallisation in bellorangefarbenen, seideglänzenden, dünnen Lamellen auszeichnet.

Besonders hervorstehend ist die Eigenschaft des Chloroxalaethylins, sich mit Metallsalzen zu verbinden. Mit Silbernitrat entsteht aus der wässrigen Lösung der Base ein Niederschlag der Verbindung: $C_6H_9ClN_2.NO_3Ag$, der bei der Krystallisation aus Wasser lange Nadeln, aus Alkohol, in dem er weit löslicher ist, dicke Prismen bildet. — Es scheint dies nicht die einzige Silberverbindung zu sein, die mit der Base dargestellt werden kann.

Mit Quecksilberchlorid wurden zwei Verbindungen gewonnen.

$C_6H_9ClN_2$, $HgCl_2$ entsteht wie das Silbersalz und ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt unter 100° und krystallisirt in Nadeln. Sehr leicht gelingt die Lösung des Körpers in verdünnten Säuren, aus denen er in schönen Krystallen anschiesst.

$C_6H_9ClN_2.HCl$, $4HgCl_2$. Durch Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Chloroxalaethylin erhalten, bildet in heissem Wasser sehr lösliche Nadeln.

Eine sehr schön krystallisirende Verbindung wird auch mit Quecksilbercyanid gewonnen.

Es bewirken ferner in wässriger Lösung des Chloroxalaethylins:

Quecksilbernitrat: dicken weissen Niederschlag. Neutrales Bleiacetat: weisse Trübung. Zinnchlorid: weissen Niederschlag. Cobaltnitrat: violette Fällung. Eisenchlorid: braune Fällung. Eisenoxydulammoniak: blaue Fällung. Goldchlorid: gelbbraune Fällung Kupfersulfat: anfangs Nichts, nach längerer Zeit oder beim Erwärmen: hellblauen Niederschlag. Thalliumchlorid: weisse, sich schnell bräunende Flocken. Jodquecksilberjodkalium: weissen Niederschlag. Phosphormolybdänsäure: gelben Niederschlag. Molybdänsaures Ammoniak: weissen Nie-

derschlag. Jod-Jodkalium: braune Fällung. Gerbsäure: weisse Fällung. —

Eine aetherische Lösung von Chloroxalaethylin verschluckt Brom heftig und ohne merkliche Br H-Entwicklung. Es resultirt ein zu hochrothen Krystallen erstarrendes Oel; es findet also augenscheinlich directe Bromaddition statt.

So viel von den Haupteigenschaften des merkwürdigen Körpers. Eine Zusammenstellung derselben erweist eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Alkaloïde der Nikotingruppe, und es erschien von Interesse zu erforschen, ob diese alkaloïdartigen Eigenschaften auch im physiologischen Verhalten der Verbindung sich wiederfänden.

Die diesbezügliche Untersuchung (es wurde salzsaures Salz dazu verwendet) hat Hr. Prof. Binz mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit übernommen. Derselbe theilt mir als vorläufiges Resultat mit, dass die Verbindung als Nervengift wirke. Die Versuche wurden indess bis jetzt nur an Fröschen ausgeführt; in der Folge sollen sie sich auf Fleischfresser erstrecken. Die Einzelheiten des Gewonnenen werden demnächst mitgetheilt werden.

Auch das physiologische Verhalten des Oxalaethylinchlorids scheint also im Wesentlichen die Annahme zu rechtfertigen, dass man es in ihm mit einem Körper zu thun hat, der in seiner chemischen Structur den sauerstoffreien Alkaloïden mit zwei Stickstoffatomen nahe steht, und wenn damit die Synthese dieser Körper auch factisch noch nicht direct in Aussicht gestellt ist, vor allen Dingen noch das Chlor durch eine geeignete Methode den unmittelbar entstehenden Verbindungen entzogen werden muss, so darf man sich doch der Hoffnung nicht verschliessen, durch die besprochene Reaction — also Behandlung substituirter Amide zweibasischer Säuren mit PCl_5 u. s. w. — der endlichen Lösung dieses Problems um ein gutes Stück näher gerückt zu sein.

Es ist hier nicht der Ort, Speculationen und Pläne zu entwickeln. Ich unterlasse es also, die grosse Reihe von Versuchen aufzuzählen, welche für den eben besprochenen Zweck aussichtsvoll erscheinen dürften. Nur darauf möchte ich hinweisen, dass nach ähnlicher Richtung hin die Anwendung der Reaction auf das Di- und Triacetamid[1]) von hohem Interesse sein dürfte.

Meine nächsten Versuche gehen darauf aus, das Chloroxalaethylin zu entchloren. Gleichzeitig ist von mir das Studium der Einwirkung von PCl_5 auf andere substituirte Amide (z. B. Aethylformamid, Acetanilid, Aldehydammoniake u. s. w.) in Angriff genommen worden, auch mit Rücksicht darauf, ob nach der besprochenen Methode

[1]) cf. H. Wichelhaus, diese Berichte III, 848.

aus diesen vielleicht die schon von mehreren Chemikern [1]) vergeblich angestrebte Darstellung einer eigenthümlichen Reihe von Isocyaniden gelingt. Ich werde in der Folge darüber berichten [2]).

---

101. Jul. Post: Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole.

(Eingegangen am 14. März.)

Es sind in letzterer Zeit wiederholt Versuche gemacht worden, die Constitution der bestuntersuchten aromatischen Verbindungen, namentlich der Abkömmlinge des Phenols, zu bestimmen. Es geschah dies auf Grund der Metamorphosen derselben mit Zuhülfenahme von Voraussetzungen und Muthmassungen, welche, eben weil ihnen die experimentelle Grundlage fehlte, Bedenken über den ganzen Werth derartiger Betrachtungen aufkommen liessen. — Es scheint daher von Interesse, einmal ohne jede solche Annahme die Schlüsse zu ziehen und zusammenzufassen, welche sich unmittelbar und allein aus dem Experimente ergeben. Man wird aus dem Folgenden erkennen, dass uns derartige Ueberlegungen, welche, soweit sie folgerichtig, gegenüber jenen anderen von vornherein den Vorzug allgemeiner Anerkennung besitzen, der Lösung des Problems der Erkenntniss der Gruppirungsweise in den Benzolkörpern und des wechselseitigen Einflusses ihrer Substitutionsbestandtheile erheblich näher führen.

Es soll hier eine solche Betrachtung über die bekanntesten Phenolderivate, soweit dieselben in der besprochenen Richtung Schlüsse gestatten, angestellt werden. Dieselbe gründet sich also auf die chemischen Verwandlungen der Phenole. Eine kurze Uebersicht der verschiedenen Entstehungsweisen derjenigen Verbindungen, welche dieser Untersuchung unterzogen worden sind, muss daher vorangehen. Sie wird sich natürlich auf die Bildung aus Gliedern der Phenolreihe beschränken. Der bequemeren Uebersicht wegen sind im Folgenden die Namen der betreffenden Substanzen nicht ausgeschrieben, sondern

---

[1]) cf. Zeitschrift für Chem. 1868, 658. Diese Berichte III, 826. Chem. Centr. 870, 188.

[2]) Das eigenthümliche Verhalten der bisher untersuchten substituirten Amide lässt es nun auch wünschenswerth erscheinen, das schon mehrfach untersuchte Verhalten von PCl_5 gegen gewöhnliche Säureamide einer Revision zu unterwerfen. Schon Gerhardt hat gezeigt, dass diese Reaction nicht immer unter Wasserabspaltung direct auf Nitrile führt, sondern dass sich gechlorte Zwischenprodukte bilden können. Diese Arbeiten sind von Practikanten im hiesigen Laboratorium aufgenommen worden, und bis jetzt haben sich die Angaben Gerhardt's bestätigt.

Erwähnt mag noch werden, dass auch die Reaction zwischen Oxamid und PCl_5 keine einfache ist. Dieselbe findet unter Verflüssigung der Masse schon im Wasserbade statt, und es tritt dabei, gegen Erwarten, kein Cyan auf. —

einfach durch diejenigen Bestandtheile bezeichnet, welche in diesem Falle das Phenol substituiren. Z. B. ist das bei 125° schmelzende Dichlornitrophenol ausgedrückt: Cl.Cl.NO_2 (Schmp. 125°), das Chlorphenol vom Sdp. 180°: Cl (Sdp. 180°). Ferner sind die Autoren einer Reaction nur in den Fällen genannt, wo die Kenntniss derselben nicht als bekannt vorausgesetzt werden durfte.

I. Monosubstitutionsderivate des Phenols (oder Disubstitutionsderivate des Benzols).

1) NO_2 (Schmp. 45°) entsteht durch Nitrirung von Phenol.
2) NO_2 (Schmp. 110°) entsteht neben dem vorigen.
[NO_2 (Schmp. 96°) entsteht aus Paranitranilin.]
3) Cl (Sdp. 180°) ensteht *a)* durch Chlorirung von Phenol,
b) aus dem NO_2 (Schmp. 45°) durch Diazotirung und darauf folgende Zersetzung mit Salzsäure.
4) Cl (Sdp. 218°) entsteht *a)* durch Chlorirung von Phenol (neben Nr. 3).
b) aus dem NO_2 (Schmp. 110°), wie Nr. 3*b*.
5) Br (Schmp. 63—64°) entsteht durch Bromirung von Phenol (Hübner und Brenken).

Weitere Monobromphenole sind noch nicht mit einer für theoretische Schlüsse erforderlichen Sicherheit bekannt. Ueber Monojodphenole liegt eine genauere mit Schmelzpunktsbestimmung versehene Angabe erst in kurzer Notiz von Lobanoff (Ber. VI, S. 1251) vor, Derselbe erwähnt ein bei 64—66°, ein zweites bei 89° schmelzendes und ein drittes flüssiges Monojodphenol.

6) SO_2 OH (s. g. Metasulfophenol) } entstehen durch Behandlung von
7) SO_2 OH (s. g. Parasulfophenol) } Phenol mit conc. Schwefelsäure.

II. Disubstitutionsprodukte des Phenols (oder Trisubstitutionsprodukte des Benzols).

8) NO_2.NO_2 (Schmp. 114°) entsteht aus beiden NO_2 durch weitere Nitrirung.
9) NO_2.NO_2 (Schmp. 64°) entsteht aus NO_2 (Schmp. 45°) neben Nr. 8.
10) Cl.Cl (Schmp. 43°) entsteht durch Chlorirung von Phenol.
11) Cl.Cl (Schmp. 65°) entsteht durch Fortnahme der Nitrogruppe aus NO_2.Cl.Cl (Schmp. 125°) mittelst Diazotirung.

Ein Br.Br hat zuerst Koerner durch Bromirung von Phenol erhalten. Ein Br.Br (Schmp. 132°) stellte Armstrong durch Nitrirung von Br.Br.SO_2 OK dar und hielt es für identisch mit dem von

Brunk durch Einwirkung von Br auf NO_2 (Schmp. 110°), wiewohl das letztere bei 141° schmelzen soll. — Ueber Dijodphenole liegen Angaben von Schützenberger und Sengewald (Jahresber. 1862, 414), welche durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol ein bei 110° schmelzendes J.J erhielten, vor und von Hlasiwetz und Weselsky (Jahresber. 1869, 430), welche mittelst Jod und Quecksilberoxyd ein bei 150° schmelzendes J.J aus Phenol darstellten.

11a) $SO_2OH.SO_2OH$ haben Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. 1869, 441) zuerst durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Parasulfophenolkalium erhalten; sie entsteht auch bei der Sulfurirung von Phenol.

12) $Cl.NO_2$ (Schmp. 110°) wird erhalten
- *a)* durch Nitriren von Cl (Sdp. 180°),
- *b)* durch Chloriren von NO_2 (Schmp. 110°),
- *c)* durch Fortnahme einer Nitrogruppe aus $Cl.NO_2.NO_2$ (Schmp. 110°).

13) $Cl.NO_2$ (Schmp. 86°) entsteht:
- *a)* durch Nitriren von Cl (Sdp. 218°),
- *b)* durch Chloriren von NO_2 (Schmp. 45°).

14) $Cl.NO_2$ (Schmp. 70°) wird erhalten beim Nitriren von Cl (Sdp. 180°) neben seinem Isomeren (Schmp. 110°) (Nr. 12).

15) $Br.NO_2$ (Schmp. 102°) durch Bromirung von NO_2 (Schmp. 110°) (entspricht der Chlorverbindung Nr. 12).

16) $Br.NO_2$ (Schmp. 88°)
- *a)* durch Bromirung von NO_2 (Schmp. 45°),
- [*b)* durch Nitrirung von Bromphenol aus Bromsalicylsäure]

(entspricht der Chlorverbindung Nr. 13).

17) $J.NO_2$ (Schmp. 93°)
- *a)* durch Jodirung von NO_2 (Schmp. 110°),
- *b)* aus Diazonitrophenol (Gemisch der beiden isomeren Nr. 8 und 9) mittelst Jodwasserstoffsäure.

Ein von Koerner aus dem NO_2 (Schmp. 45°) dargestelltes $J.NO_2$ ist nicht näher untersucht.

Phenole, welche zwei oder mehrere verschiedene Hologene nebeneinander enthielten, sind nicht mit Genauigkeit bekannt.

18) $NO_2.SO_2OH$ (Kekulé-Kolbe)
- *a)* durch Sulfurirung von NO_2 (Schmp. 45°),
- *b)* durch Nitrirung von Parasulfophenol.

19) $NO_2\ SO_2OH$ (Koerner-Post) durch Sulfurirung von NO_2 (Schmp. 110°).

20) $Cl.SO_2OH$ Petersen und Baehr-Pedrari haben genauer nur eine $Cl.SO_2OH$ beschrieben, welche aus dem Cl (Siedepunkt 218°) (Nr. 4) durch Sulfurirung entstanden war.

$Br.SO_2OH$ ist von Senhofer, wie Armstrong nur in ganz kleinen Mengen neben der zweifachgebromten Säure erhalten worden. Jodsulfosäuren des Phenols sind nicht bekannt.

III. Trisubstitutionsprodukte des Benzols (oder Tetrasubstitutionsprodukte des Phenols).

21) $NO_2 . NO_2 . NO_2$ (Pikrinsäure)

a) durch Nitrirung von $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 . NO_2 \text{ (Schmp. } 64^0) \\ NO_2 . NO_2 \text{ (Schmp. } 114^0) \end{array} \right.$

b) durch Nitrirung von $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 . SO_2OH \text{ (Kekulé-Kolbe)} \\ NO_2 . SO_2OH \text{ (Koerner-Post)} \end{array} \right.$

c) durch Nitrirung von J.J.J (Lautemann, Jahresb. 1861, 399, 96),

d) durch Nitrirung von $Br . SO_2OH . SO_2OH$ (Armstrong),

e) durch Nitrirung von $Br.NO_2.NO_2$ (Schmp. 117°) (Armstrong).

22) Cl. Cl. Cl (Schmp. 67—68°) (Faust, Jahresb. 67, 613) durch Chlorirung von Phenol.

23) Br. Br. Br (Schmp. 93° oder 95°)

a) durch Einwirkung von Brom auf Phenol in der Wärme (Koerner) oder auf Phenoläther (Silva, Jahresb. 1870),

b) durch Einwirkung von Brom auf Phenolmetasulfokalium.

23a) J.J.J ist von Lautemann gelegentlich der Darstellung von Salicylsäure (Jahresb. 1861, 394 und 396), ferner von Schützenberger (Jahresb. 1865. 524), beide Mal ohne genauere Beschreibung, endlich von Koerner (Jahresb. 1866, 577) aus Jod und Phenol mit dem Schmp. 156° erhalten worden.

23b) $SO_2OH . SO_2OH . SO_2OH$ ist von Senhofer (Annal. der Ch. 170, 110) durch Erhitzung von wasserfreier Phosphorsäure, rauchender Schwefelsäure und Phenol in zugeschmolzenen Röhren, gleichzeitig von Annaheim (Diese Ber. VI, 1308) durch Reaction zwischen Oxysulfobenzid und rauchender Schwefelsäure bei 180—190° dargestellt.

24) $NO_2 . Cl . Cl$ (Schmp. 125°) wird gewonnen

a) durch Chlorirung von NO_2 (Schmp. 110°) [dabei bildet sich anfangs $Cl . NO_2$ (Schmp. 110°)],

b) durch vorsichtiges Nitriren von $Cl . Cl . SO_2OH$ (s. g. para).

25) $NO_2 . Cl . Cl$ (Schmp. 121°)

a) durch Nitrirung von Cl. Cl (Schmp. 43°),

b) durch Chlorirung von $Cl . NO_2$ (Schmp. 86°),

c) durch Chlorirung von $NO_2 \; SO_2OH$ (Kekulé-Kolbe).

26) $NO_2 . Br . Br$ (Schmp. 132°)
   a) durch Bromirung aus NO_2 (Schmp. 110°),
   b) durch Nitrirung von $Br.SO_2 OH.SO_2 OH$ } Armstrong,
   c) durch Nitrirung von $Br.Br.SO_2 OH$ }
   d) durch Bromirung von $NO_2 . SO_2 OH$ (Koerner-Post)
(entspricht der Chlorverbindung Nr. 24.)

27) $NO_2 . Br. Br$ (Schmp. 117.5°)
   a) durch Bromirung von NO_2 (Schmp. 45°),
   b) durch Nitrirung von $Br.Br$ (Schmp. 40°) (Armstrong),
   c) durch Nitrirung von $Br.Br.SO_2 OH$ (para) neben seinem Isomeren Nr. 26.
(entspricht der Chlorverbindung Nr. 25.)

28) $NO_2 . J . J$ (Schmp. 156.5°)
   a) durch Jodirung von NO_2 (Schmp. 110°),
   b) durch Jodirung von $NO_2 . SO_2 OH$ (Koerner-Post).

29) $NO_2 . J . J$ (Schmp. 98°)
durch Jodirung von NO_2 (Schmp. 45°).

30) $NO_2 . NO_2 . Cl$ (Schmp. 110°)
   a) durch Nitrirung von $Cl.NO_2$ { (Schmp. 70°) (Schmp. 110°),
   b) durch Nitrirung von $Cl.Cl.SO_2 OH$ (para),
   c) durch Nitrirung von $Cl.Cl.NO_2$ (Schmp. 125°),
   d) durch Chlorirung von $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 114°),
   e) durch Substitution einer Nitrogruppe in der Pikrinsäure, entweder durch Diazotirung oder durch Chlorjod.

31) $NO_2 . NO_2 . Cl$ (Schmp. 81°)
   a) durch Nitrirung von $Cl.NO_2$ (Schmp. 86°),
   b) durch Nitrirung von $Cl.SO_2 OH$,
   c) durch Chlorirung von $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 64°) (Armstrong) (noch nicht mit Sicherheit angegeben),
   d) Substitution einer Nitrogruppe der Pikrinsäure mittelst Chlorjod,
   e) durch Substitution eines Chloratoms in $Cl.Cl.NO_2 . NO_2$ durch Kochen mit Soda.

32) $NO_2 . NO_2 . Br$ (Schmp. 115°)
   a) durch Nitrirung von Br (63—64° Schmp.) (Hübner und Brenken),
   b) durch Nitrirung von $Br.Br.SO_2 OK$ (Armstrong),
   c) durch Nitrirung von $Br . NO_2 . SO_2 OH$, welche durch Reaction zwischen Brom und $SO_2 OH . SO_2 OH$ dargestellt war,
   d) durch Bromirung von $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 64°) (Armstrong), (entspricht der Chlorverbindung Nr. 31.)

33) $NO_2.NO_2.Br$ (Schmp. 80.5°) durch Nitrirung von Br (Schmp 78°) (Koerner)
(entspräche der Chlorverbindung Nr. 30).

34) $NO_2.NO_2.J$ (Schmp. 113°) durch Jodirung von $NO_2.NO_2$ (Schmp. 64°) (Armstrong).

35) $NO_2.NO_2.J$ (Schmp. 106°)
a) durch Jodirung von $NO_2.NO_2$ (Schmp. 114°) (Armstrong),
b) aus Diazonitrophenol und Jodwasserstoffsäure.

Dinitrosulfophenole sind noch nicht bekannt, ebensowenig Combinationen von NO_2 und zwei verschiedenen Halogenen. Drei Nitrobromsulfophenole sind von Armstrong durch Nitrirung von $Br.Br.SO_2OH$ (aus je einer para- und meta-), durch Nitrirung von $Br.SO_2OH.SO_2OH$ und durch Bromirung von $NO_2.SO_2OH$ (Kekulé-Kolbe) dargestellt, aber erst flüchtig beschrieben. — Eine von der letzterwähnten verschiedene ist neuerdings von Post und Brackebusch durch Bromirung von $NO_2.SO_2OH$ (Koerner-Post) dargestellt. — Durch analoges Verfahren sind von Armstrong aus $NO_2.SO_2OH$ (Kekulé-Kolbe), von Post und Brackebusch aus $NO_2.SO_2OH$ (Koerner-Post) 2 isomere $J.NO_2\ SO_2OH$ erhalten worden. — Combinationen von je zwei oder drei Halogenen sind nicht genauer studirt.

36) $Cl.Cl.SO_2OH$ wurde von Kolbe und Gaube dargestellt, durch Chloriren von SO_2OH (para).

37) $Br.Br.SO_2OH$ (meta) durch Bromirung von SO_2OH (meta) (Senhofer und Armstrong).

38) $Br.Br.SO_2OH$ (para) durch gleiche Behandlung der SO_2OH (para).

39) $Br.SO_2OH.SO_2OH$ durch Bromirung von $(SO_2OK)_2$ (Armstrong) erhalten.

Auch die weiter substituirten Phenole, z. B. Br_4 (Schmp. 120°), Br_5 (Schmp. 225°), beide von Koerner dargestellt, sind noch nicht geeignet zur Vornahme von Constitutionsbestimmungen.

Das Experiment lässt keinen Zweifel darüber, dass im Phenol, wie überhaupt in allen einmal substituirten Benzolderivaten, von den noch zu vertretenden fünf Wasserstoffatomen zweimal zwei gleichartig sind, sodass bei Vertretung des einen oder anderen Wasserstoffatomes eines solchen Paares derselbe Körper gebildet wird, während das fünfte Wasserstoffatom eigenartig in seiner Weise ist. Die Forschung geht nun zunächst dahin, zu untersuchen, welche dieser Plätze in den

oben zusammengestellten Verbindungen von deren Substitutionsbestandtheilen eingenommen werden. Die im Eingange erwähnten Abhandlungen bestimmten mit Wahrscheinlichkeitsgründen den sog. chemischen Ort für zwei oder drei Verbindungen, von denen sie ausgingen, und setzten dann alle anderen mit Hülfe der Metamorphosen, welche diese mit jenen verbanden, zu den „angenommenen" in Beziehung. Wir wollen hier die letztere Operation zunächst vornehmen, nämlich alle eben besprochenen Phenolderivate, soweit es nach den vorliegenden Experimenten möglich, in Classen gleichartiger Constitution einordnen. Es wird sich dann ergeben, dass eine solche Uebersicht Gesetzmässigkeiten zur Anschauung bringt, welche für eine wirkliche Ortsbestimmung von Bedeutung sind.

Die drei im Phenol noch zu vertretenden, untereinander ungleichartigen Punkte sollen mit *a*, *b*, *c*, die zweien von diesen entsprechenden beiden durch Beisetzung eines Index, z. B. *a'*, *b'*, bezeichnet werden. Welchem der drei Punkte *a*, *b*, *c* kein zweiter entspreche, welcher also der sog. Parapunkt sei, ist vor der Hand noch unbekannt. Diese und nicht die gewöhnliche Schreibweise: Ortho-, Meta-, Para- ist gewählt worden, um sich jeder Ansicht über die wirkliche Ortsbestimmung zu enthalten.

Es fragt sich nun zunächst, ob die im vorhergehenden Theile angeführten Reactionen alle mit gleichem Werthe für den beabsichtigten Zweck benutzt werden dürfen, ob eine Gruppe, z. B. NO_2, welche eine andere, z. B. SO_2OH, verdrängt, jedenfalls an dieselbe Stelle trete, an der sich die verdrängte befand. Für den einfachsten Fall der Wasserstoffsubstitution, sowie bei der Ersetzung des Stickstoffs in den Diazoverbindungen ist man darüber bislang ohne Zweifel gewesen.[1]) Auch für einige andere der hier erwähnten Reactionen ist der Beweis geliefert, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Kekulé-Kolbe'sche Nitrophenolsulfosäure, wobei Pikrinsäure entsteht. Es wird nämlich aus dem Folgenden hervorgehen, dass in der Pikrinsäure dasselbe Wasserstoffatom von einer Nitrogruppe vertreten ist, an dessen Stelle sich in jener Nitrophenolsulfosäure die Sulfogruppe befindet. — Allerdings liegen auch Umsetzungen vor, welche, wenn ihre exacte Ausführung verbürgt wäre, das Gesetz der unmittelbaren Vertretung schwankend machen würden. So hat sich z. B. das Produkt der Nitrirung von Br . Br . SO_2OH (para) als ein Gemisch von zwei isomeren Br.Br.NO_2, welche im Vorigen unter No. 26 und No. 27 angeführt sind erwiesen. Aehnliches findet für das bei 115° schmelzende Br.NO_2.NO_2 statt. In beiden Fällen kann aber

[1]) Nur Victor Meyer hält denselben in seiner neuesten Veröffentlichung (Ann. d. Chem. 171, 57) für fraglich, aber ohne eine entgegenstehende Erscheinung zu erwähnen.

die Gegenwart von sog. Metasulfophenol, welches schwer von seinen Isomeren zu trennen ist, zur Bildung der unerwarteten Produkte Veranlassung gegeben haben. — Diejenigen Bestimmungen, welche auf derartigen für die Feststellung des chemischen Ortes nicht ganz sicheren Reactionen beruhen, sind in der beigefügten Tabelle, welche die im Folgenden gezogenen Schlüsse zusammenstellt, durch ein (*) bezeichnet worden. — Von besonderem Interesse für unseren Zweck sind bis jetzt nur die Chlor-, Nitro- und Sulfoderivate; die Brom- und Jodabkömmlinge sind noch nicht genügend durchforscht. Da aber sowohl in der Phenolreihe, wie in den Benzolkörpern überhaupt, bislang die Annahme erlaubt scheint, dass die drei Halogene ganz gleichartig wirken, so sind die Brom- und Jodderivate in der folgenden Uebersicht mit eingeordnet und zwar zu den gechlorten Verbindungen, welche auf entsprechendem Wege erhalten worden sind. Die lediglich nach ihrem dem Chlor analogen Verhalten gestellten Brom- und Jodatome in diesen Verbindungen sind durch (**) gekennzeichnet.

Wir gehen von den beiden Nitrophenolen aus und bezeichnen den Punkt, an welchem sich die Nitrogruppe in dem bei 45° schmelzenden NO_2 befindet, mit *a*. Dies soll in der Bezeichnung jenes Körpers durch den oben neben die Nitrogruppe gesetzten Index „*a*“ geschehen, sodass das bei 45° schmelzende Nitrophenol (in der Uebersicht No. 1) „$NO_2{}^a$“ ist. — Dann nennen wir das bei 110° schmelzende „$NO_2{}^b$“. Das kürzlich von Fittig aufgefundene, welches für diese Betrachtung weiter kein Interesse bietet, da noch keine Verwandlungen desselben vorliegen, würde „$NO_2{}^c$“ sein. — Darnach entspricht der Bezeichnung „*a*“ das Cl (Sdp. 180°) (No. 3), der „*b*“ das Cl (Sdp. 218°) (No. 3). Den Beweis dafür haben bekanntlich Schmitt und nach ihm noch Andere geführt, indem die beiden NO_2 in die der Angabe entsprechenden Cl durch Destillation der Platindoppelsalze übergeführt wurden. Eine Einordnung der Monobrom- und Monojodphenole soll hier, um nur wohlbegründete Angaben als Grundlage zu wählen, noch nicht geschehen. — Dass das sogenannte Metasulfophenol (No. 6) der *a*-, das Para- (No. 7) der *b*-Reihe angehöre, hat Faust dadurch bewiesen, dass er die beiden Sulfophenole chlorirt, dann die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe substituirt hat und dabei dieselben Körper erhielt, wie wenn er die der obigen Angabe entsprechenden Nitrophenole chlorirte.

Von den Disubstitutionsprodukten des Phenols (oder den Trisubstitutionsprodukten des Benzols) befindet sich in dem $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 114°) (No. 8) die eine Nitrogruppe in der Stellung *a*, die andere in *b*. Denn nur dieser Auffassung entspricht das Experiment, nach welchem bei der Nitrirung sowohl des einen, wie des anderen Nitrophenols dieser Körper entsteht. Unentschieden bleibt dabei nur, ob das $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 114°) $NO_2{}^a\ NO_2{}^b$ oder $NO_2{}^a NO_2{}^b$ sei,

d. h., ob die beiden Nitrogruppen — wenn der Kürze wegen diese Bezeichnungsweise gestattet ist — nebeneinander stehen, oder ob die eine von ihnen den anderen entsprechenden Punkt (der durch den Index 1 bezeichnet ist) einnehme, eine Frage, die nur in dem Falle Bedeutung hat, dass weder der Punkt *a*, noch der Punkt *b* jener dritte, von den beiden anderen verschiedene ist. Dem anderen $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 64°) (No. 9) kommt höchst wahrscheinlich die Stellung $NO_2^a . NO_2^{a'}$ zu. Es wird dies, wie auch die gleiche Constitution des Cl.Cl (Schmp. 65°) gleich im anderen Zusammenhange bewiesen werden. — Cl.Cl (Schmp. 43°) (No. 10) hat ein Cl bei *b*, weil es nitrirt $Cl . Cl . NO_2$ (Schmp. 121°) giebt. — In der Phenoldisulfosäure (No. 11[a]) befindet sich eine Sulfogruppe bei *b*, da sie aus der Phenolparasulfosäure durch Sulfurirung gewonnen wurde. Die andere ist bei *a*, denn bromirt führt diese Säure zu $Br . SO_2OH . SO_2OH$ (No. 39), welche gleichartig constituirt ist mit Pikrinsäure, weil sie durch Nitrirung in diese verwandelt wird. — $Cl . NO_2$ (Schmp. 110°) (No. 12) ist $Cl^a\ NO_2^b$ oder möglicherweise $Cl^a NO_2^{b'}$, denn es entsteht durch Chlorirung von NO_2^b oder Nitrirung von Cl^a. — Die umgekehrte Anordnung kommt dem $Cl.NO_2$ (Schmp. 86°) No. 13 zu, nämlich $NO_2^a.Cl^b$ oder $NO_2^a.Cl^{b'}$, denn es wird dargestellt durch Nitrirung von Cl^b (No. 4) oder Chlorirung von NO_2^a (No. 1). Das Cl in dem $Cl . NO_2$ (Schmp. 70°) (No. 14) ist Cl^a, weil diese Verbindung aus Cl^a entstanden. Wir werden gleich sehen, dass der Nitrogruppe dieselbe Stellung entspricht, dem $Cl . NO_2$ (Schmp. 70°) demnach die Bezeichnung $Cl^a . NO_2^{a'}$ zukommt. — Die Kekulé-Kolbe'sche $NO_2 . SO_2OH$ (No. 18) entspricht der Formel

$$NO_2^a . SO_2OH^b, \text{ resp. } NO_2^a SO_2OH^{b'},$$

denn sie lässt sich bilden durch Sulfurirung von NO_2^a oder Nitrirung von SO_2OH^b. Sie giebt nitrirt Pikrinsäure, welche, wie wir gleich sehen werden, $NO_2^a . NO_2^{a'}\ NO_2^b$ ist. Die von Körner und mir dargestellte Säure No. 19 enthält die Nitrogruppe an der Stelle *b*, da sie aus NO_2^b entstanden. Dass sie die Sulfogruppe an dem Punkte *a*, resp. *a'* führe, beweist ihre Ueberführung in Pikrinsäure[1]). — Analog constituirt ist wahrscheinlich Petersen's Chlorphenolsulfosäure

$$Cl^b . SO_2OH^a \quad \text{(s. u.)}.$$

Trisubstitutionsprodukte des Phenols (Tetrasubstitutionsprodukte des Benzols). Das $Cl . NO_2 . NO_2$ (Schmp. 110°) (No. 30)

[1]) Behandelt man Nitrosulfophenol aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol mit gewöhnlicher Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade oder mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, so lässt sich der grösste Theil desselben unangegriffen wieder abscheiden. Ich bin damit beschäftigt, zu untersuchen, ob vielleicht nebenbei ein Dinitrosulfophenol entstanden sei. — Sobald aber die Mischung von Nitrosulfophenol und rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade schwach erwärmt wird, scheiden sich nach dem Erkalten, noch mehr nach dem Verdünnen mit Wasser, grosse Mengen von Pikrinsäure (Schmp. 122°,5) aus.

wird erhalten durch Nitrirung von $Cl . NO_2$ (Schmp. 110°) (No. 12). Es ist daher zunächst $Cl^a NO_2^b (b') NO_2^{\prime}$, ferner durch Chloriren von $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 114°) (No. 8), welches $NO_2^a . NO_2^b$ ist. Die zweite Nitrogruppe muss demnach den Index *a* führen, und die Verbindung stellt sich dar als $Cl^a NO_2^a NO_2^b$. Dieses Ergebniss, dass der Punkt *a* zweimal vorhanden sein muss, mithin der der sogenannten Ortho- oder Metastellung, keinesfalls der der Parastellung entsprechende ist, bildet das Fundament der (s. u.) zu ziehenden Schlüsse. Da durch Ersetzung einer Nitrogruppe in der Pikrinsäure durch Chlor (Faust) das $Cl NO_2 . NO_2$ (Schmp. 110°) (No. 30) erhalten wurde, so hat die Pikrinsäure dieselbe Constitution, wie dieses, d. h. zwei Nitrogruppen befinden sich an gleicher Stelle, an *a*, die dritte hat den Punkt *b* besetzt. Hier bestimmt „b^a", da in diesem Falle gleichgültig, ob eine Nitrogruppe in *b* oder *b'* steht. — Im Anfange wurde behauptet, dass $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 64°) (No. 9) *a a'* sei, d. h. $NO_2^a NO_2^{a'}$. Von der einen Nitrogruppe war diese Relation der Entstehung wegen (aus NO_2^a) unzweifelhaft. Es scheint auf den ersten Blick bewiesen, dass auch die andere sich in *a* befinden müsse, weil ja beide Dinitrophenole nitrirt zu $NO_2^a . NO_2^{a'} . NO_2^b$ (Pikrinsäure) führen. Da von dem einen $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 114°) feststeht, dass es $NO_2^a NO_2^b$ ist, so müsste das bei 64° schmelzende $NO_2^a . NO_2^{a'}$ sein. Indessen bleibt bei genauer Ueberlegung für dieses noch die Möglichkeit $NO_2^a NO_2^{b'}$. Dieses kann von $NO_2^a NO_2^b$ verschieden sein und, indem die Nitrogruppe bei der Nitrirung desselben an den Punkt *a'* tritt, zu Pikrinsäure ($NO_2^a NO_2^{a'} NO_2^b$) führen. — Armstrong meint nun, neuerdings durch Chloriren von $NO_2 . NO_2$ (Schmp. 64°) (No. 9) das $Cl . NO_2 . NO_2$ (Schmp. 81°) (No. 31), dem, wie wir gleich sehen werden, die Constitution $NO_2^a . NO_2^{a'} . Cl^b$ entspricht, erhalten zu haben. Dadurch wäre auch die des $NO_2^a NO_2$ (Schmp. 64°) bestimmt. Sie schwebt so lange, bis jenes Experiment seine Bestätigung gefunden oder ein anderes von mir unternommenes beendigt worden, welches das betreffende $NO_2 . NO_2$ zunächst in $NO_2 . NH_2$ und dann in $NO_2 . Cl$ überzuführen sucht. Es muss in diesem Falle, wenn $NO_2^a NO_2^{a'}$ richtig, $Cl . NO_2$ (Schmp. 70°) (No. 14) resultiren. — Da auch das $Cl . Cl . NO_2$ (Schmp. 125°) (No. 24) durch Ersetzung eines Atoms Chlor durch die Nitrogruppe das bei 110° schmelzende $NO_2 . NO_2 . Cl$ (No. 30) giebt, mithin derselben Classe angehört, wie dieses, da dasselbe ferner seiner Entstehung aus NO_2^b (No. 2) wegen die Nitrogruppe an der Stelle *b* hat, so müssen sich die beiden Chloratome an *a*, *a'* befinden, denn das $NO_2 . NO_2 . Cl$ (No. 30) fordert ja: *a a b*. Seine Constitution ist demnach $Cl^a Cl^{a'} NO_2^b$. — Aus ihm entsteht nun durch Fortnahme der Nitrogruppe $Cl . Cl$ (Schmp. 65°) (No. 11). Dasselbe ist demnach $Cl^a Cl^{a'}$. — Diese Stel-

lung kommt endlich auch dem $Cl.NO_2$ (Schmp. 70°) (No. 14) zu. Aus seiner Entstehung, der Nitrirung von Cl^a, folgt, dass es sein Chloratom am Orte *a* habe. Wird es weiter nitrirt, so resultirt $Cl.NO_2.NO_2$ (Schmp. 110° (No. 30), d. h. $Cl^a.NO_2^{a'}.NO_2^{b(b')}$. Auch $Cl^a NO_2^b$ (Schmp. 110°) (No. 12) giebt weiter nitrirt $Cl^a NO_2^b NO_2^a$. — $Cl^a NO_2^{a'} NO_2^b$ kann aber durch einfache Nitrirung von Chlornitrophenolen nur entstehen, wenn dieselben entweder $Cl^a NO_2^a$ oder $Cl^a NO_2^b$ sind. Da nun das bei 110° schmelzende $Cl.NO_2$ (No. 12) $Cl^a NO_2^b$ ist, so muss das bei 70° schmelzende (No. 14) $Cl^a NO_2^a$ sein. — Das $NO_2.NO_2.Cl$ (Schmp. 81°) (No. 31) ist $NO_2^a NO_2^a Cl^b$, denn erstens erhält man es durch Nitrirung von $NO_2^a Cl^b$ (Schmp. 86°) (No. 13), und dann hat es dieselbe Constitution, wie die Pikrinsäure $NO_2^a NO_2^{a'} NO_2^b$, denn es lässt sich aus dieser durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Cl (mittelst Chlorjod) bilden (Petersen). — $Cl.Cl.NO_2$ (Schmp. 125°) (No. 24) ist, wie oben bewiesen, $Cl^a Cl^a NO_2^b$. — Nicht mit gleicher Sicherheit ist die Relation eines der beiden Cloratome in $Cl.Cl.NO_2$ (Schmp. 121°) (No. 25) zu bestimmen. — Die Nitrogruppe muss bei *a* stehen, das eine Chloratom in *b*, da die Verbindung aus $NO_2^a Cl^b$ (Schmp. 86°) entsteht. Der Analogie nach wird sich das andere Cl wahrscheinlich in *a'* befinden. Dies wäre am besten zu beweisen durch den Versuch, es aus $Cl.NO_2$ (Schmp. 70°) durch Chlorirung darzustellen. — Die $Cl.Cl.SO_2OH$ von Kolbe und Gauhe (No. 36) ist $Cl^a Cl^{a'} SO_2OH^b$. Sie wird durch Chlorirung von SO_2OH^b gewonnen, und durch Verdrängung ihrer SO_2OH mittelst NO_2 haben Faust und Armstrong $NO_2.Cl.Cl$ (Schmp. 125°) (No. 24), d. h. $NO_2^b Cl^a Cl^{a'}$ erhalten. Ferner wurde durch Nitrirung daraus $Cl^a NO_2^a NO_2^b$ (Schmp. 110°) (No. 30) dargestellt. — Von Cl Cl (Schmp. 43°) (No. 10) steht fest, dass eins oder beide Cl-Atome sich im Punkte *b*, resp. *b'* befinden, weil diese Verbindung durch Nitriren in $Cl.NO_2$ (Schmp. 121°) (No. 25), in der das Cl bei *b* ist, übergeht. Der Analogie nach zu schliessen, ist es $Cl^b.Cl^b$. Ich werde dies durch Ueberführung des $NO_2^a NO_2^b$ (Schmp. 114°) in $Cl^a Cl^b$ nachzuweisen suchen.

Für die Bestimmung anderer hierher gehörender Verbindungen fehlen die Anhaltspunkte. Ebenso für die analogen Brom- und Jodderivate. Die letzteren haben aber auch für den vorliegenden Zweck kein besonderes Interesse. Zur Vervollständigung sollen sie, soweit es geht, mit eingereiht werden. Es dient, wie bereits im Eingange erwähnt, als Grundlage dieser Einordnung die Voraussetzung der gleichartigen Wirkungsweise von Chlor, Brom und Jod.

Dass Br (Schmp. 63—64°) (No. 5) Br^b sei, ergiebt sich daraus, dass aus ihm durch Nitrirung ein $Br.NO_2$ (Schmp. 88°) (No. 16) erhalten wird, dem, wie wir gleich sehen werden, die Stellung $NO_2^a Br^b$

zukommt. — Das $Br.NO_2$ (Schmp. 102°) (No. 15) hat die Nitrogruppe bei *b*, weil es aus NO_2^b (No. 2) gebildet, es wird das Br bei *a* haben, weil es analog dem $Cl.NO_2$ (Schmp. 110°) (No. 12) entstanden ist. — Das $Br.NO_2$ (Schmp. 88°) No. 16 ist parallel dem $Cl.NO_2$ (Schmp. 86°) (No. 13) und daher wohl $Br^b.NO_2^a$. Die Nitrogruppe befindet sich jedenfalls bei *a*, da es aus NO_2^a gebildet wurde. In gleicher Weise wird dem $Cl.NO_2$ (Schmp. 110°) das $J.NO_2$ (Schmp. 93) (No. 17) entsprechen und $J^a NO_2^b$ sein. Die Bezeichnung der Nitrogruppe ist jedenfalls richtig, da NO_2^b den Ausgangspunkt zu seiner Darstellung bildet. Am sichersten ist noch das J . J . J einzuordnen, da aus ihm durch Nitrirung Pikrinsäure entstand. Es ist demnach $J^a J^{a'} J^b$. In dies Schema gehören aus demselben Grunde auch $Br.SO_2OH\ SO_2OH$ (No. 39) und $Br.NO_2.NO_2$ (Schmp. 117°) (No. 32). Da die letztere Verbindung aus $NO_2.NO_2$ (Schmp. 64°) gewonnen wird, so ist sie wahrscheinlich $NO_2^a NO_2^{a'} Br^b$ und entspricht $NO_2.NO_2.Cl$ (Schmp. 81°) (No. 31). Eine analoge Constitution wird auch das $NO_2.NO_2.J$ (Schmp. 113°) (No. 34) besitzen; es ist ja durch Jodirung von $NO_2.NO_2$ (Schmp. 64°) entstanden. — Anderseits gehören wohl zusammen $NO_2.NO_2.Cl$ (Schmp. 110°) (No. 30) und $NO_2.NO_2.J$ (Schmp. 106°) (No. 35). Beide deriviren von $NO_2.NO_2$ (Schmp. 114°) (No. 8). — Dem $NO_2.Cl.Cl$ (Schmp. 125°) (No. 24) gehört zu das $NO_2.Br.Br$ (Schmp. 132°) (No. 26). Es ist aus NO_2 (Schmp. 110°) (No. 2) entstanden, sowie durch Nitrirung aus dem $Br.Br.SO_2OH$ (No. 38), welches, wie wir eben sahen, die gleiche Constitution mit Pikrinsäure hat. $Br.Br.SO_2OH$ wird durch Bromirung des sogenannten Parasulfophenols (SO_2OH^b) erhalten, ist somit $Br^a Br^{a'} SO_2OH^b$.

Von allen anderen im ersten Theile angeführten Substanzen lässt sich die Position eines Punktes mit Bestimmtheit angeben. Es ist hier nicht geschehen, weil derartige Schlüsse für die Gegenwart von geringer Bedeutung. Auch die Wege, welche zu einer ebenso genauen Einordnung der Cl-J-Derivate, wie die der Cl-Derivate führen müssen, ergeben sich aus dem Gesagten in einfacher Weise. Einige derselben, namentlich die Darstellung der Ausgangspunkte der Monobrom- und Monojodphenole aus Verbindungen, deren Constitution in der beschriebenen Weise schon bekannt ist, sind im hiesigen Laboratorium bereits eingeschlagen.

Die im Vorhergehenden gezogenen Schlüsse sind zur bequemem Uebersicht in der beigefügten Tabelle zusammengestellt. An die Columne, welche die Namen und näheren Bezeichnungen der in Rede stehenden Verbindungen enthält, schliessen sich drei, resp. sechs weitere, in die die einzelnen Gruppen nach der gewählten Bezeichnungsweise (*a*, *a'*; *b*, *b'* etc.) in der Weise eingefügt sind, wie die eben

beendigte Betrachtung es ergeben hat. — Mit einem * sind, wie schon erwähnt, diejenigen Bestandtheile versehen, deren Stellung aus der Verdrängung einer anderen Gruppe (mit Ausnahme der Diazo-) geschlossen wurde. Mit ** diejenigen, denen die Voraussetzung zu Grunde lag, dass Chlor, Brom und Jod bei der Substitution des Phenols und seiner Derivate gleichartig wirkten.

Laufende No.	Namen der Verbindungen. Abgekürzte Formel	Nähere Bezeichnung	Stellung der substituirenden Gruppen. a	a'	b	b'	c	c'	Nicht sicher bestimmbare Gruppen
1	NO_2	Schmp. 45°	NO_2		—		—	—	—
2	NO_2	- 110°	—		NO_2		—	—	—
3	Cl	Sdp. 180°	*Cl		—		—	—	—
4	Cl	- 218°	—		*Cl		—	—	—
5	Br	Schmp. 63—64°	—		**Br		—	—	—
6	SO_2OH	Meta	*SO_2OH		—		—	—	—
7	SO_2OH	Para	—		*SO_2OH		—	—	—
8	$NO_2.NO_2$	Schmp. 114°	NO_2		NO_2		—	—	—
9	$NO_2.NO_2$	- 64°	NO_2		—		—	—	NO_2
10	Cl.Cl	- 43°	—		Cl		—	—	Cl
11	Cl.Cl	- 65°	Cl	Cl	—		—	—	—
11a	$SO_2OH.SO_2OH$	Engelhardt und Latschinoff	SO_2OH		SO_2OH		—	—	—
12	$Cl.NO_2$	Schmp. 110°	Cl		NO_2		—	—	—
13	$Cl.NO_2$	- 86°	NO_2		Cl		—	—	—
14	$Cl.NO_2$	- 70°	Cl	NO_2	—		—	—	—
15	$Br.NO_2$	- 102°	**Br		NO_2		—	—	—
16	$Br.NO_2$	- 88°	NO_2		**Br		—	—	—
17	$J.NO_2$	- 93°	**J		NO_2		—	—	—
18	$SO_2OH.NO_2$	Kekulé-Kolbe	NO_2		SO_2OH		—	—	—
19	$SO_2OH.NO_2$	Koerner-Post	*SO_2OH		NO_2		—	—	—
20	$SO_2OH.Cl$	Petersen und Baehr-Pedrari	—		*Cl		—	—	SO_2OH
21	$NO_2.NO_2.NO_2$	Schmp. 122°.5	*NO_2	NO_2	NO_2		—	—	—
23a	J.J.J	—	*J	*J	*J		—	—	—
24	$NO_2.Cl.Cl$	- 125°	*Cl	Cl	NO_2		—	—	—
25	$NO_2.Cl\ Cl$	- 121°	NO_2		Cl		—	—	Cl
26	$NO_2.Br.Br$	- 132°	**Br	*Br	NO_2		—	—	—
30	$NO_2.NO_2.Cl$	- 110°	Cl	NO_2	NO_2		—	—	—
31	$NO_2.NO_2.Cl$	- 81°	*NO_2	NO_2	Cl		—	—	—
32	$NO_2.NO_2.Br$	- 117°	NO_2	NO_2	*Br		—	—	—
34	$NO_2.NO_2.J$	- 113°	NO_2	—	—		—	—	$NO_2.J$
35	$NO_2.NO_2.J$	- 106°	NO_2	**J	NO_2		—	—	—
36	$Cl.Cl.SO_2OH$	Kolbe u. Gauhe	Cl	*Cl	SO_2OH		—	—	—
38	$Br.Br.SO_2OH$	Senhofer-Armstg.	*Br	*Br	SO_2OH		—	—	—
39	$Br.SO_2OH.SO_2OH$	Armstrong	*Br	*SO_2OH	SO_2OH		—	—	—

Ueberblickt man die Tabelle, so springt zunächst der Umstand in die Augen, dass der dritte, resp. die beiden dritten Punkte (*c* und *c'*) bei keiner der vorliegenden Substitutionen in Anspruch genommen sind. Selbst wenn drei neue Bestandtheile

in das Phenol eintraten, haben sie immer diesen dritten Punkt *c*, resp. *c'* vermieden und sich stets auf die drei, resp. vier noch übrigen vertheilt. (Wir müssen gegenwärtig noch für jeden der drei Punkte *a*, *b*, *c* einen entsprechenden annehmen, weil wir ja noch nicht wissen, welcher von ihnen keinen solchen besitze, welchem also die sog. Parastellung zukomme.)

Wichtiger noch als das ebenerwähnte Factum ist das andere, welches aus der Tabelle hervorgeht, nämlich, **dass der Punkt *a* in derselben Verbindung oft zweimal besetzt ist, dass also dem Punkte *a* jedenfalls ein entsprechender *a'* zukomme, dass somit Punkt *a* nicht der Parapunkt sein kann, dass mit anderen Worten alle Phenolderivate, in denen das mit *a* bezeichnete Wasserstoffatom vertreten ist, also das bei 45° schmelzende Nitrophenol und alle ihm entsprechenden Verbindungen, entweder Meta- oder Ortho-, keinesfalls Paraverbindungen seien.** Es sei betont, dass dieser Schluss sich aus Reactionen ergiebt, welche mit Sicherheit einen solchen erlauben, bei denen nämlich nicht eine Atomgruppe eine andere verdrängte, sondern einfach ein Wasserstoffatom des Phenols substituirt wurde. Wenn man nämlich in ein bereits substituirtes Benzol einen weiteren Bestandtheil einführt, darauf noch einen von diesem verschiedenen, und wiederholt nun das Experiment an derselben Ausgangsverbindung, aber mit der Aenderung, dass man die Reihenfolge umkehrt, nämlich den im ersten Falle zuletzt eingeführten Bestandtheil zuerst, den dort zuerst angewandten hier zuletzt substituiren lässt, verfährt dabei aber so, dass beidemal das gleiche Wasserstoffatom zuerst verdrängt werde und gelangt auf beiden Wegen zu derselben Verbindung, so ist dies Verhalten ein Beweis dafür, dass die beiden auf diese Weise eingeführten Bestandtheile zu dem, resp. zu denen, welche schon in dem Benzol, von dem man ausging, vorhanden waren, eine gleichartige Beziehung haben, dass sie daher zwei von den untereinander gleichartigen Plätzen im Benzol einnehmen, mithin beide entweder die sog. Meta- oder die sog. Orthostellung besitzen. — Den Ausgangspunkt für den hier vorliegenden Fall bildet das bei 110° schmelzende Nitrophenol, bei dem unserer Bezeichnung nach die Nitrogruppe bei *b* ist. Wird in dieses ein Chloratom eingeführt, so erhält man das bei 110° schmelzende Chlornitrophenol, bei dem das Chlor in *a* steht, weil diese Verbindung auch durch Nitrirung von Cl[a] erhalten werden kann. Nach dem Chlor führen wir in das Nitrophenol (nun also Chlornitrophenol) eine Nitrogruppe ein und gelangen zu dem Chlordinitrophenol mit dem Schmelzpunkte 110°. — Andererseits nitriren wir erst das bei

110° schmelzende Nitrophenol, erhalten dabei das bei 114° schmelzende Dinitrophenol, in dem die zweite Nitrogruppe an demselben Punkte, wie im ersten Falle das Chloratom, nämlich bei *a* ist, weil dies Dinitrophenol auch durch Nitrirung aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol (also NO_2 °) zu erhalten ist. Beim ersten Versuche befand sich also das Chloratom bei *a*, beim zweiten die Nitrogruppe. Wird diese letzte Verbindung nun chlorirt, so resultirt dasselbe Chlordinitrophenol, welches, wie wir vorhin sahen, durch Nitrirung des gechlorten bei 110° schmelzenden Nitrophenols erhalten wurde. — Alle Verbindungen, welche durch die im ersten Theile dieser Abhandlung besprochenen Reactionen dem Chlordinitrophenol mit dem Schmelzpunkt 110° gleichartig constituirt sind, haben in der Tabelle zwei Substitutionsbestandtheile bei *a*, also einen bei *a*, einen bei *a'*, sind demnach Ortho- oder Metaverbindungen. — Der Umstand, dass der Punkt *b* nie zweimal vorkommt, macht es wahrscheinlicher, dass er der Parapunkt sei.

Als eine **dritte Gesetzmässigkeit** ergiebt sich aus der Tabelle das Verhalten, dass bei der Substitution von Chlor (wahrscheinlich auch von Brom und Jod) und der Nitrogruppe in dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol stets zwei isomere, in dem bei 110° schmelzenden nur jedesmal ein Substitutionsprodukt deriviren. Es entsprechen sich auch hier die Constitutionen der auf analoge Weise entstandenen. Die aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol entstehenden sind constituirt „*a*.*b*", „*a*.*a'*", die aus dem bei 110° schmelzenden „*a*.*b*". Bei der Substitution der Nitrophenole durch die Nitrogruppe selbst, bei der also die Plätze *a* und *b* durch die gleiche Gruppe besetzt sind, müsste nach dieser Darlegung das aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol entstehende Produkt identisch sein mit einem der beiden aus dem bei 45° schmelzenden. Dieser Forderung entspricht bekanntlich das Experiment. — Die Sulfogruppe verhält sich den Halogenen und der Nitrogruppe nicht ganz analog.

In welcher Weise Betrachtungen, wie die vorliegenden, auch für andere Gruppen von Verbindungen lohnend sind, wie sie einen Leitfaden abgeben für die zunächst gebotenen Untersuchungen, möge einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass geeignete Substitionen, namentlich von Chlor und der Nitrogruppe in dem neugefundenen Metanitrophenol, voraussichtlich dieselben Schlüsse ermöglichen werden, wie die hier für die sog. Orthoverbindung gezogenen. Ist aber auch für den sog. Metapunkt bewiesen, dass noch ein ihm entsprechender vorhanden sei, so ist damit auch der Parapunkt gegeben und nicht nur für die Derivate des Phenols, sondern vermöge der zahlreichen Verknüpfungen des-

selben mit den andern Benzolderivaten auch für diese entschieden, welche Classe von Verbindungen der Ortho-, welche der Para-, welche der Metareihe angehören. Eins der wichtigsten Probleme würde gelöst sein.

---

102. Ludw. Rommers: Ueber einige neue Derivate bromirter Aniline.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXXV; eingeg. am 14. Februar.)

Die HH. Hübner und Retschy veröffentlichten vor einiger Zeit in diesen Berichten (VI, 795) eine Abhandlung: Ueber Amidobenzol und eine einfache Darstellung des Metadiamidobenzols (Schmelzp. 102—103°). Ich hatte gleichzeitig über denselben Gegenstand gearbeitet, ferner auch die höher bromirten Aniline in den Kreis meiner Betrachtung gezogen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt, die, soweit sie von jenen Herrn beschrieben worden sind, nur in einigen wenigen Punkten davon abweichen.

Die Bromirung von Acetanilid ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Versetzt man die in Wasser gelöste oder suspendirte Substanz langsam unter guter Kühlung mit Brom, so entsteht unter allen Umständen neben viel Mono- wenig Dibromacetanilid, deren Trennung durch Krystallisation nicht bewerkstelligt werden konnte. Vernachlässigt man gute Kühlung, so bewirkt schon die durch die Reaction entstehende Wärme, dass die gebildete Bromwasserstoffsäure das noch unangegriffene Acetanilid unter Aufnahme eines Moleküles Wasser in seine Componenten, in Essigsäure und Anilin, zerlegt, welch' Letzteres sich mit dem nach und nach zugefügten Brom zu Tribromanilin verbindet; es entsteht folglich neben Mono- und Dibromacetanilid stets Tribromanilin. Letzteres wird ausschliesslich gebildet beim Einfügen von Brom in eine alkoholische Lösung von Acetanilid, ferner auch beim mässigen Erwärmen der wässrigen Lösung, wobei gleichzeitig das Auftreten von Bromanil in bedeutender Quantität beobachtet wurde. Es ist auch mir bei vielen auf verschiedene Weise ausgeführten Versuchen nicht gelungen, das Bromanil in seine Gemengtheile, in Tri- und Tetrabromchinon, zu spalten.

Leicht dagegen gelingt die Darstellung von Monobromacetanilid beim langsamen Eintragen der theoretisch berechneten Menge Brom in eine Lösung von Acetanilid in Eisessig. Versucht man die weitere Bromirung bei Anwendung derselben Methode auszuführen, so ist stets, je nach dem Grade der Temperatur, entweder noch viel Monobromacetanilid oder Tribromanilin vorhanden.

Tribromacetanilid oder die noch höher bromirten Derivate konnten durch Bromiren von Acetanilid überhaupt nicht erhalten werden. Ich

habe demzufolge Mono-, Di- und Tribromacetanilid durch Acetylirung der entsprechenden Bromaniline dargestellt. Die auf diese Weise erhaltene Monobromverbindung ist natürlich mit der durch Bromiren von Acetanilid in essigsaurer Lösung dargestellten identisch.

Zur Herstellung der verschiedenen Bromaniline wurde nach dem Verfahren von Mills und Griess das beim Eintragen von Brom in in Wasser suspendirtes Acetanilid gewonnene und Mono- und Dibromacetanilid und Tribromanilin enthaltende Produkt mit starker Natronlauge digerirt und dann im Wasserdampfstrom destillirt, welche Methode mir, entgegen einigen anderen Angaben, vorzügliche Ausbeute lieferte. Die entstandenen Mono-, Di- und Tribromanilin werden auf bekannte Weise mittelst Salzsäure getrennt.

Das so erhaltene Monobromanilin vom Schmelzp. 63.5° wurde acetylirt und dann nitrirt.

Nitrobromacetanilid, $C_6H_3BrNO_2 . NHC_2H_3O$, bildet lange, schwefelgelbe Nadeln, die bei 102° schmelzen (Hübner und Retschy gaben 104° an) und leicht zu grünlichgelb gefärbten, glänzenden Nadeln sublimiren. Die Analyse ergab:

	Theorie.	Versuch.
Brom	30.88	31.17.

Aus diesem Körper wurde mittelst Natronlauge nach dem bei der Darstellung der Bromaniline benutzten Verfahren Nitrobromanilin, $C_6H_3Br_2NO_2 . NH_2$, gewonnen. Dasselbe, ein indifferenter Körper, krystallisirt in goldgelb gefärbten Nadeln, die bei 112° (Hübner und Retschy 110°) schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
$C_6 - 72 =$	33.18	33.56	33.06	—
$H_5 - 5 =$	2.30	2.87	2.41	—
$N_2 - 28 =$	12.90	—	—	12.58
$Br - 80 =$	36.86	—	—	36.84
$O_2 - 32 =$	14.76	—	—	—
217 =	100.00.			

Hieraus wurde durch nascenten Wasserstoff mittelst Zinn und Salzsäure Bromphenylendiamin, $C_6H_3Br(NH_2)_2$ gewonnen. Die Base krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 63°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

	Theorie.	Versuch.
Brom	42.78	42.43.

Das salzsaure Salz bildet in Wasser ausserordentlich leicht, in conc. Salzsäure schwer lösliche farblose Nadeln, die sich an der Luft und im Licht leicht etwas röthen. Das Platindoppelsalz ist in Wasser

leicht löslich und leicht zersetzbar, sodass nur schwierig gut ausgebildete Krystalle zu erhalten sind. Das schwefelsaure Salz bildet kleine farblose Blättchen, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem löslich.

Hobrecker[1]) erhielt bei der Reduction der Nitracetverbindungen der Homologen des Anilins, unter Austritt eines Moleküls Wasser, Körper, die dem von Hofmann zuerst entdeckten Aethenyldiphenyldiamin analog sind; während beim Nitracetanilid selbst die Reaction normal verlief, indem unter gleichzeitiger Entfernung der Acetylgruppe Phenylendiamin gebildet wurde. Constatirt ist dies von Hobrecker bei den Körpern, die aufgefasst werden können als aus dem Nitracetanilid durch Vertretung von Wasserstoff durch Amid- oder Methylgruppen entstanden; es war nun vielleicht von einigem Interesse, zu untersuchen, ob schon die Einfügung eines Broms genügt, diese Reaction zu Wege zu bringen. Ich habe daher Nitrobromacetanilid mittelst Zinn und Salzsäure einer energischen Wasserstoffentwicklung unterworfen. Nach dem Entzinnen wurde das salzsaure Salz durch Natronlauge zersetzt, die entstandene Base zur Reinigung in das essigsaure Salz verwandelt und nun durch Ammoniak vollständig rein abgeschieden. Die Analyse der freien Base sowohl, wie des Platindoppelsalzes gab Zahlen, die für die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3Br'' \\ C_2H_3''' \\ H' \end{matrix}\right\} N_2$$

stimmen. Dies Aethenylbromphenylendiamin bildet kleine, undeutliche Nadeln, aus heissem Wasser krystallisirt, Blättchen, löst sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht auf und ebenso in Alkalien. Sein Schmelzpunkt wurde bei 206° beobachtet.

Das Chlorid ist ausserordentlich leicht in Salzsäure sowohl, wie in Wasser löslich, bildet beim langsamen Verdunsten der Lösung derbe Nadeln von etwas röthlicher Farbe.

Das Nitrat: schwer lösliche, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Platindoppelsalz: röthliche Nadeln, schwer zersetzbar, in Wasser leicht, in Alkohol und besonders in Aether schwer löslich.

Das bei 79.5° schmelzende Dibromanilin wurde gleichfalls acetylirt, wozu mehrtägiges Kochen mit Eisessig erforderlich ist, und es entstand Dibromacetanilid, $C_6H_3Br_2NH.C_2H_3O$, in langen weissen Nadeln oder in kleinen farblosen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 146° krystallisirend.

Nitrirt liefert dasselbe ein bei 209° schmelzendes, in Alkalien leicht lösliches, in feinen, gelbgefärbten Nadeln krystallisirendes Nitrodibromacetanilid $C_6H_2Br_2NO_2.NH.C_2H_3O$.

---

[1]) Diese Berichte V, 920.

	Theorie.	Versuch.
C	28.40	28.44
H	1.77	1.94
Br	47.33	47.18.

Bei der Behandlung dieses Körpers mit Alkali tritt die von Andreoni und Biedermann[1]) für Nitroacetnaphtylamin zuerst beobachtete Reaction ein, indem unter Abspaltung von Ammoniak ein Dibromnitrophenol gebildet wurde. Das Silbersalz desselben ist ein carmoisinrothes Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und durch Kochen mit Alkohol zersetzt wird. Das Kali- und Natronsalz bildet rothe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln; das Ammoniumsalz kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Leider steht mir augenblicklich wenig dieser Säure zur Verfügung, sodass ich ihre vollständige Identität mit einem der beiden bekannten Dibromnitrophenole nicht mit absoluter Sicherheit feststellen kann. Dem Aussehen und dem Verhalten ihrer Salze zufolge scheint sie jedoch mit dem von Körner durch Nitriren von Dibromphenol und von Brunck durch Bromiren von gew. Nitrophenol erhaltenen Dibromnitrophenol identisch zu sein. Ist dies in der That der Fall, so wäre es eine neue Bestätigung der kürzlich von Wurster[2]) für Dibromanilin angegebenen Formel, indem derselbe für diese Base, auch den Ausgangspunkt dieser Untersuchung, die Stellung 1.2.4 (die Amidgruppe bei 1) annimmt.

Wenn es mir demnach auch nicht gelungen ist, beim Behandeln mit fixen Alkalien aus dem Nitrodibromacetanilid die Acetylgruppe allein herauszunehmen, ohne gleichzeitig weitere Zersetzung nach der angedeuteten Richtung hin zu veranlassen, so gelingt dies jedoch mit grosser Schnelligkeit und Leichtigkeit, wenn man die Operation im geschlossenen Rohr bei ca. 150° mit Ammoniak vornimmt. So dargestellt, bildet das Nitrodibromanilin, $C_6H_2Br_2NO_2.NH_2$, goldgelbe, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 123°.

Versuche, Tribromanilin vom Schmelzp. 117° durch Digeriren mit Eisessig zu acetyliren, misslangen; dasselbe war nach 8tägigem Kochen im Kolben mit Rückflusskühler vollständig unangegriffen, ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—150°; bei einer höheren Temperatur erfolgte unfehlbar Verkohlung der ganzen Masse, sodass ich von weiteren Versuchen mit Eisessig Abstand nehmen musste.

Sehr schnell und glatt verläuft jedoch die Reaction bei der Benutzung von Acetylchlorid. Nach kurzem Erhitzen ist vollständige

[1]) Diese Berichte VI, 842.
[2]) Diese Berichte VI, 1491 und 1545.

Umwandlung eingetreten. Die gebildete Krystallmasse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3NH.C_2H_3O$, bildet ganz so, wie die beiden niedriger bromirten Acetderivate, entweder lange weisse Nadeln oder farblose Rhomboëder vom Schmelzp. 232°. Die Analyse ergab:

	Theorie.	Versuch.
Brom	64.50	64.86.

Bei einem Versuche, Tribromanilin auch mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren, kam ich zu einem andern, aber nicht ganz unerwarteten Resultate. Während nämlich beim Anilin das Anhydrid auf 2 Moleküle unter Bildung einer Monoacetverbindung nach folgender Gleichung:

$$2 . \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + 2 . \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

einwirkt, nimmt beim Tribromanilin nur 1 Molekül an der Reaction Theil nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Ich erhielt nämlich beim kurzen Erhitzen von Tribromanilin mit Essigsäureanhydrid ein Produkt, das durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden konnte, und dessen Analyse ergab:

Theorie für Tribromdiacetanilid.		Versuch. I.	II.	III.
C_{10}	— 120 = 28.98	28.49	—	—
H_8	— 8 = 1.93	2.24	—	—
O_2	— 32 = 7.74	—	—	—
N	— 14 = 3.38	—	3.22	—
Br_3	— 240 = 57.97	57.78	58.29	58.05.
	414 100.00.			

Es ist mithin Tribromdiacetanilid, $C_6H_2Br_3N(C_2H_3O)_2$. Es löst sich etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, woraus es beim Erkalten in feinen, langen, weissen Nadeln oder in farblosen Rhomboëdern sich abscheidet. Sein Schmelzpunkt wurde bei 123° beobachtet, in höherer Temperatur sublimirt es unzersetzt. Bei der Behandlung mit Alkalien verliert es die eine Acetylgruppe verhältnissmässig leicht, während die andere ausserordentlich stabil ist. Beim halbstündigem Kochen mit Natronlauge erwies sich der resultirende Körper als Tribrommonoacetanilid; dasselbe wurde durch Krystallform, Schmelzpunkt und eine Brombestimmung identificirt; in der alkalischen Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Essigsäure

nachgewiesen werden. Dagegen ist es mir nicht gelungen, auch aus der Monoacetverbindung die Acetylgruppe abzuscheiden.

Nitrotribrommonoacetanilid, $C_6HBr_3NO_2 . NH . C_2H_3O$, bildet gelblich gefärbte Nadeln, die in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind.

	Theorie.	Versuch.
Brom	57.55	57.20

Dasselbe Verhalten zeigt auch Nitrotribromdiacetanilid, $C_6HBr_3NO_2 . N . (C_2H_3O)_2$, das durch lang anhaltendes Kochen mit Alkalien in die vorige Verbindung übergeht.

	Theorie.	Versuch.
Brom	52.28	52.52.

Beide Nitrokörper werden durch mässiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure, bis Reaction eintritt, dargestellt.

Trotz vielfach modificirter Versuche ist es mir nicht gelungen, bei Behandlung mit fixen Alkalien aus diesen Verbindungen Nitrotribromanilin darzustellen. Dagegen lieferte das schon beim Nitrodibromacetanilid angegebene Verfahren gute Resultate, indem nach mehrtägigem Digeriren mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 180—220° vollständige Umsetzung eintrat. Im Rohr setzten sich glänzende, breite, gelbe Nadeln ab, die durch Waschen mit Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, von beigemengten Verunreinigungen leicht getrennt werden konnten. Die Analyse:

	Theorie.	Versuch.
Brom	64.00	64.25

charakterisirt sie als das erwartete Nitrotribromanilin,

$$C_6HBr_3NO_2 . NH_2,$$

welches bei 214—215° schmilzt und sublimirbar ist. Es ist mit dem von Griess [1]) entdeckten isomer, da dieses aus dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Paranitranilin dargestellt ist, während das meinige aus dem durch die Einwirkung von Brom auf Anilin erzeugten Tribromanilin gewonnen wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 60.

103. M. P. v. Wilde: Vermischte Mittheilungen.

(Eingegangen am 12. März.)

Ueber die Darstellung des Acetylens.

Schon früher habe ich eine Angabe über die Darstellung des Acetylens nach neuen Methoden veröffentlicht[1]), worin ich sagte, dass, wenn man das Aethylenchlorid oder Oel der holländischen Chemiker im dampfförmigen Zustande durch ein stark rothglühendes Porcellanrohr leitet, eine Spaltung dieses Körpers eintritt, indem er sich in zwei Moleküle Salzsäure und ein Molekül Acetylen zerlegt. Ich bemerkte indessen zugleich, dass die Hauptmenge des Aethylenchlorids eine weit tiefer gehende Einwirkung erlitte, wobei sich im Rohre viel Kohle absetzte und daneben Wasserstoff, Sumpfgas und ein durch Brom zu absorbirendes gechlortes Gas, wahrscheinlich Chloräthylen, aufträten. Nach diesem Verfahren konnte man aus 100 Gr. Aethylenchlorid 2 Liter Acetylen gewinnen.

Ich habe die Untersuchung dieser Darstellungsweise wieder aufgenommen und bin dazu gelangt, den Ertrag an Acetylen in einem sehr beträchtlichen Verhältnisse zu steigern, und zwar dadurch, dass ich das Porcellanrohr, welches zur Zerlegung der Aethylenchloriddämpfe dient, mit Stückchen von ungelöschtem Kalk oder noch besser Natronkalk anfüllte.

Die folgenden Formeln erklären den dabei stattfindenden Vorgang:

$$C_2H_4 . Cl_2 + CaO = CaCl_2 + H_2O + C_2H_2 .$$

$$C_2H_4 . Cl_2 + 2NaHO = 2NaCl + 2H_2O + C_2H_2 .$$

Bei gut geleiteter Operation entstehen die secundären Produkte in weit geringerer Menge, als bei dem ursprünglichen Verfahren.

Ich glaube diese neue Methode als eine der leichtesten und der ergiebigsten empfehlen zu dürfen, wo es sich darum handelt, in kurzer Zeit beträchtliche Quantitäten Acetylens darzustellen.

Sie eignet sich auch zu einem sehr glatten und schönen Vorlesungsversuch. In den hinteren Theil eines Verbrennungsrohres von schwer schmelzbarem Glase bringt man ein Fläschchen mit Aethylenchlorid und füllt das Rohr mit Natronkalk. Nachdem derselbe auf Rothgluth gebracht ist, erhitzt man das Fläschchen, um seinen Inhalt zu verdampfen. Das entstandene Acetylen passirt ein Ableitungsrohr, welches in ein Reagenzglas taucht, das die zur Absorption desselben bestimmte ammoniakalische Kupferlösung enthält.

Für die leichte Darstellungsweise des Aethylenchlorids möchte es sich empfehlen, das Aethylen im Voraus zu bereiten und in einem Gasometer anzusammeln. Man hat es so besser in der Hand, das

[1]) Berichte der kgl. Belgisch. Academie, 2° série, t. XIX, No. 1.

Ausströmen des Gases zu regeln und immer gleiche Volume Chlor und Aethylen in den Ballon treten zu lassen, in welchem die Vereinigung der beiden Gase vor sich geht.

Einwirkung des Wasserstoffs auf das Acetylen und Aethylen in Berührung mit Platinschwarz.

In den Berichten der Belgischen Academie[1]) habe ich bereits eine vorläufige Mittheilung über die Eigenschaft des Platinschwarzes, eine directe Vereinigung des Acetylens und Wasserstoffs zu bewirken gegeben.

Bei weiterer Verfolgung der Untersuchungen bin ich zu den unten beschriebenen Resultaten gelangt.

Die Experimente wurden in etwas verschiedener Weise angestellt. In ein graduirtes Probirrohr, das vertical und mit dem geschlossenen Ende nach oben gehalten wurde, führte ich ein Platinlöffelchen, welches an einem Draht aus demselben Metall befestigt war und etwas locker aufgelegtes Platinschwarz enthielt, tief ein. Dann liess ich auf den Boden des Rohres vermittelst eines dünnen, gekrümmten Röhrchens einen Strom von trocknem und reinem Wasserstoff treten. Man stülpt den ganzen Apparat über die pneumatische Wanne und lässt Wasserstoff 2 oder 3 Stunden lang einströmen, um den im Platinschwarz condensirten Sauerstoff und Stickstoff zu verdrängen und so im Rohre trocknen und reinen Wasserstoff zu erhalten.

Man entfernt dann das Zuleitungsrohr desselben und lässt durch geeignete Neigung des graduirten Cylinders einen Theil des angesammelten Wasserstoffs austreten. Nachdem nun das Volumen des übrigbleibenden Gases genau vermerkt ist, lässt man reines und trocknes, vorher in einem anderen Rohre mit Sorgfalt gemessenes Acetylen zutreten.

Die eintretende Vereinigung und Volumverringerung gehen sehr schnell von statten. Stets bemerkte ich, dass 2 Volume Acetylen, mit 4 Volumen Wasserstoff gemengt, sich zu 2 Volumen eines Gases verdichteten, welches kein Acetylen mehr enthielt, geruchlos war und von rauchender Schwefelsäure oder Brom nicht aufgenommen wurde.

Folgendes sind die bei einem der zahlreichen Experimente erhaltenen Zahlen:

	Theile des graduirten Rohres.
Wasserstoff + Platinschwarz	75
Acetylen	25
	100

[1]) 2 série, t. XXI, No. 1.

Das Volum des Gasgemenges reducirt sich auf 52 Theile, nach der Formel:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{C_2H_2} + \underset{4\ \text{Vol}}{2H_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{C_2H_6}.$$

Die bleibenden 52 Theile müssen aus einem Gemenge gleicher Volume Aethylwasserstoff und Wasserstoff bestehen.

Das Gasgemisch ist mit dem Bunsen'schen Eudiometer analysirt worden.

	Normalvolumina auf 1 Met. Druck reducirt.
Nach Eintreten von feuchter Luft	26.7 C. C.
- - des zu analysirenden Gases .	37.7 -
- - von Sauerstoff	93.3 -
- Verpuffung	71.4 -
- Absorption der Kohlensäure	61.2 -

Aus diesen Zahlen folgt, dass die 11.5 C. C. des analysirten Gases bestanden aus:

Aethylwasserstoff	5.1 C. C.
Wasserstoff	6.2 -
	11.3 C. C.

Wenn die beiden Volume nicht genau übereinstimmen, so hat man es einem Gasaustausch zuzuschreiben, der zwischen dem im Platinschwarz fixirten Wasserstoff und dem gebildeten Aethylwasserstoff vor sich geht.

In der oben citirten Notiz sagte ich: „Wenn man dasselbe Experiment mit weniger als 2 Volum Wasserstoff auf 1 Volum Acetylen anstellt, so scheint es mir, dass sich in dem Falle Aethylen bildet; aber ich will das nicht endgültig hinstellen; neue Untersuchungen scheinen mir unerlässlich.“ In der That haben mir neue Experimente gezeigt, dass meine erste Anschauungsweise nicht genau war. Wenn man unter den angegebenen Bedingungen arbeitet, so entsteht immer Aethylwasserstoff, und ein Ueberschuss von Acetylen kommt garnicht zur Verwendung.

Ich habe meine Untersuchungen ferner auf das Aethylen ausgedehnt. Verfährt man auf dieselbe Weise, so lässt sich darthun, dass dieses Gas sich unabänderlich mit einem dem seinen gleichen Volum Wasserstoff vereinigt und in Aethylwasserstoff übergeht. Die Vereinigung geht nur ein wenig langsamer von statten, als beim Acetylen:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{C_2H_4} + \underset{2\ \text{Vol.}}{H_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{C_2H_6}$$

Ein Experiment ergab:

	Theile.
Wasserstoff + Platinschwarz	25
Aethylen	25
	50.

Nach der Vereinigung blieben 25 Theile. Das erhaltene Gas wurde weder von Brom, noch rauchender Schwefelsäure aufgenommen.

Mit Bunsen's Eudiometer analysirt, lieferte es die folgenden Zahlen:

	Normalvolumina auf 1 Met. Druck reducirt.
Nach Eintreten von Luft	57.5 C.C.
- Hinzufügung des zu analysirenden Gases	67.7 -
- - von Sauerstoff	91.1 -
- Verpuffung	67.5 -
- Absorption der Kohlensäure	50.9 -

Aus diesen Zahlen folgt, dass die 10.2 C.C. des analysirten Gases enthielten:

Aethylwasserstoff . .	8.3 C.C.
Wasserstoff	1.9 -
	10.2 C.C.

Die Gegenwart des freien Wasserstoffs ist aus dem schon oben erwähnten Austausch zu erklären.

Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des electrischen Stromes auf einige Gase und Gasgemenge.

Die merkwürdigen Thatsachen, welche kürzlich von den Herren Thenard Vater und Sohn bei Einwirkung des electrischen Stromes auf Gase oder Gasgemenge beobachtet wurden, veranlassten mich, in jener Richtung einige Experimente anzustellen. Die ersten Resultate derselben finden sich im Folgenden, und ich beabsichtige eine Fortsetzung meiner Untersuchungen.

Beschreibung des Stromapparats. Mein Apparat besteht aus einer Röhre von dünnem Glase, 50—60 Cm. lang und ungefähr 2 Cm. im Lichten. Am oberen Ende dieser Röhre wird ein gewöhnliches Reagenzglas aus dünnem Glase vermittelst eines Kautschukstopfens befestigt oder noch besser angeschmolzen, welches einen beträchtlich geringeren Durchmesser, als die Erstere hat und sich 15—20 Cm. in dieselbe hineinerstreckt. Das untere Ende dieses kleinen Rohrs ist geschlossen, während das obere offen bleibt und um 3—4 Cm. über den Rand der langen Röhre hervorragt. An der Aussenseite der langen Röhre und neben der kleinen wird mittelst eines nach unten hin angebrachten Kautschukstopfens ein weites Glasrohr befestigt, das als Hülle dient.

Der so zusammengesetzte Apparat stellt in seinem oberen Theile ein System von 3 concentrischen Röhren vor, welche zwei ringförmige Räume zwischen sich lassen. Der erste Raum liegt zwischen der Hülle und der langen Röhre; er dient dazu, eine die Electricität gut leitende Flüssigkeit aufzunehmen, entweder mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser oder eine salzsaure Lösung von Antimonchlorür, die ein sehr bedeutendes Leitungsvermögen besitzt, wie von E. Becquerel nachgewiesen. Der zweite ringförmige Raum liegt zwischen der inneren Wand des langen und der äusseren des kleinen Rohres. Er macht einen integrirenden Theil des Inhaltes der langen Röhre aus, und seine Weite von einer Wand bis zur anderen beträgt 2—3 Mm. Das kleine Rohr füllt man ebenfalls bis oben mit der leitenden Flüssigkeit an. Taucht man nun einen der Pole des Rhumkorff'schen Apparates in die Flüssigkeit des äusseren Ringes und den anderen in das kleine Rohr, so wird die unter starker Spannung befindliche Electricität, da sie nicht die Glaswände in Funken durchbrechen kann, im Gegentheil den inneren ringförmigen Raum in seiner ganzen Ausdehnung durchfliessen und dort als Strom einen Einfluss auf die in denselben gebrachten Gase ausüben. Ich bediene mich einer Spirale von 30 Cm. Länge mit 3 Bunsen'schen Elementen von mittlerer Grösse. Damit kann man Funken von 4 Cm. Länge erzeugen.

Experimente. Meine ersten Experimente erstreckten sich auf zusammengesetzte Gase, die zur Gruppe der nicht gesättigten Körper gehören. Ich nahm von vornherein an, dass sie mit Leichtigkeit directe Vereinigungen oder Polymerisationen eingehen würden. Die Beobachtung hat diese Ansicht bestätigt.

A. Experiment mit einem Gemenge von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff. — Ein Gemenge aus 2 Volumen Schwefligsäureanhydrid und 1 Volum Sauerstoff in trocknem Zustande wird in den der Wirkung der Electricität ausgesetzten Raum gebracht, nachdem derselbe durch Quecksilber abgesperrt ist. Wenige Augenblicke, nachdem der Apparat in Thätigkeit gesetzt ist, lässt sich die Verminderung des Gasgemisches nachweisen, und man sieht aus dem oberen Theile des Rohrs einen weissen, sehr leichten Streif herabfallen, der sich schliesslich an den Wänden desselben und der Oberfläche des Quecksilbers festsetzt und daselbst einen weisslichen Absatz von amorphem Ansehen bildet. Die Volumverminderung geht ziemlich langsam vor sich: 5—6 Stunden sind erforderlich, um 50 C.C. des Gases zum Verschwinden zu bringen. Schliesslich unterbricht man die Einwirkung, hebt das Rohr aus dem Quecksilber und giesst einige Wassertropfen in dasselbe. Sofort erfüllt es sich mit weissen Dämpfen, die denen des Schwefelsäureanhydrids gleichen. Wäscht man nun das Rohr mit einer kleinen Wassermenge, so zeigt sich, dass dieselbe sehr sauer wird und mit Bariumchlorid einen in Säuren

unlöslichen Niederschlag giebt. Aus diesem Experiment ergiebt sich, dass eine directe Vereinigung der beiden Gase und Bildung von Schwefelsäureanhydrid eingetreten ist.

B. Experiment mit Aethylen. — Man bringt trocknes Aethylen in das Rohr. Die Condensation erfolgt sehr schnell (ungefähr 50 CC. in der Stunde). Auf der Oberfläche des Quecksilbers condensiren sich einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Petroleum und Terpentinöl erinnert. Dieser Körper besteht wahrscheinlich aus einem oder mehreren Polymeren des Aethylens.

Gerade, als ich meine Untersuchungen ausführte, veröffentlichten die Herren Thenard Vater und Sohn in den Berichten der Pariser Academie der Wissenschaften (Sitzung vom 23. Juni 1873) ein Resultat, das dem von mir erhaltenen vollkommen gleicht. Da diese Forscher beabsichtigen, ihre Untersuchungen über das Aethylen fortzusetzen, so habe ich keine neuen Experimente mehr mit diesem Gase angestellt.

C. Experiment mit dem Acetylen. Dieses Gas condensirt sich noch leichter, wie das Aethylen. Wenn man sich daran erinnert, dass Berthelot, indem er dasselbe der Wirkung der Hitze unterwarf, Polymere des Acetylens, wie das Benzol und Styrolen, erhielt, so stand zu erwarten, dass dieselben Körper sich unter dem Einfluss des electrischen Stromes bilden würden. Das Experiment hat diese Erwartung nicht bestätigt. Im Gegentheil bemerkt man, dass sich auf den Wänden, die vom Strom durchflossen werden, eine gelbe, ölige Flüssigkeit condensirt, welche nach einigen Stunden erstarrt und hart und spröde wird. Dieser Körper ist braun und amorph. Ich versuchte vergeblich, ihn in einem oder dem andern der bei chemischen Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel aufzulösen. Merkwürdigerweise brennt er, auf einem Platinblech erhitzt, wie Pulver ab und hinterlässt einen Rückstand von sehr poröser Kohle.

Es scheint, dass dieser Körper, unter dem Einfluss einer mehr oder weniger langen Electrisirung entstanden, eine beträchtliche Quantität von Kraft in sich angehäuft habe.

Bei diesem Experiment ist das Verschwinden des Acetylen vollständig; es bleibt keinerlei gasförmiger Rückstand. Ich habe vor, diese interessante Verbindung zu studiren; da aber ihre Darstellung in etwas beträchtlicher Menge viel Zeit in Anspruch nimmt, so glaubte ich, das erste Resultat meiner Untersuchungen schon jetzt veröffentlichen zu sollen.

Correspondenzen.

104. H. Schiff aus Florenz, den 11. März 1874.

Einige Notizen über den gegenwärtigen Stand der sicilianischen Schwefelindustrie werden für die Leser der Berichte nicht ohne Interesse sein. Ich entnehme diese Notizen einem Bericht des Ing. L. Parodi an das ital. Handelsministerium. Der nur auf augenblicklichen Gewinn gerichtete unregelmässige, planlose Grubenbau wird allmählig durch rationellen Abbau, Abteufen von Schachten, Entwässerung durch Stollen, Ersatz der Handarbeit durch Dampfkraft u. s. w. verbessert. In Anbetracht des Mangels an Brennmaterial und der geringen Kosten der erforderlichen Anlagen zeigt sich für die Verarbeitung des Minerals immer noch der an und für sich irrationelle sogenannte Calcarone-Betrieb als der ökonomischste, wie mir dies auch erst kürzlich von einem wissenschaftlich gebildeten und auf Fortschritt bedachten Grubendirektor bestätigt wurde. Bekanntlich wird bei diesem Verfahren das Mineral in gemauerten Umzäunungen in Haufen von 500 bis über 1000 Cubikmeter (1 Cbm. = circa 1600 Kgr.) aufgeschichtet und von der Sohle aus angezündet, sodass ein Theil des Schwefels verbrennt und die zum Ausschmelzen des Restes nöthige Wärme liefert. Bei einer Beschickung von 1000 Cbm. erfordert eine Operation etwa 2 Monate und liefert im Mittel 10—15 pCt. Rohschwefel. — Es sind jetzt 250 Gruben in Arbeit, welche jährlich gegen zwei Millionen Centner Schwefel produciren, viermal mehr, als vor 40 Jahren. Bei weiterer Verbreitung der oben erwähnten Verbesserungen und nach Eröffnung der sicilianischen Eisenbahnen kann die Produktion auf drei oder vier Millionen Centner gesteigert und der Centner zu etwa 10½ frs. auf's Schiff geliefert werden. Nach Parodi's Berechnung kann Sicilien noch etwa 200 Millionen Centner Schwefel liefern, sodass der Vorrath mit der zweiten Hälfte des nächsten Jahrhunderts sein Ende erreicht hätte. Andere Berechnungen ergeben indessen mehr als das Doppelte. Parodi bespricht noch ausführlich, in wie weit der Schwefel künftighin der Verarbeitung der Pyrite im Auslande Concurrenz machen könne; was das Inland betrifft, so ist er der Ansicht, dass der Mangel an Brennmaterial, auch bei gesteigerter Schwefelproduktion und bei den billigen Produktionskosten des Kochsalzes, eine irgend bedeutende chemische Grossindustrie nicht voraussehen lasse.

A. Cossa (Akten der Turiner Akad. Vol. IX) hat nachgewiesen, dass eine weingeistige Lösung von Chlorophyll, auch wenn man sie durch eine umgebende Wasserschicht vor Erwärmung schützt, durch halbstündige Beleuchtung mit Magnesiumlicht entfärbt wird. Wurden zwei Proben derselben Lösung von Chlorophyll gleichzeitig mit

empfindlichem photogr. Papier unter Lösungen von Kaliumbichromat und von ammoniakalischem Kupfersulfat dem Magnesiumlicht eine halbe Stunde lang ausgesetzt, so war unter der Chromatlösung das Chlorophyll entfärbt, das photographische Papier aber kaum angegriffen, während unter der Kupferlösung das Chlorophyll nicht gelitten hatte, dagegen das Papier vollständig geschwärzt war.

Ein erster Jahresbericht der önologischen Versuchsstation zu Asti enthält Boden- und Mostanalysen, sowie verschiedene Versuche über Gährung, welche ich hier nicht weiter berühre. Ich erwähne aber eine Mittheilung von J. Macagno über den Einfluss des Lichtes auf die Vegetation. Bohnen, welche im Monat August drei Wochen lang unter sonst gleichen Verhältnissen vegetirt hatten, ergaben:

	Trockensubstanz.	Organ. Subst.	Asche.
Weisses Licht	0.534	0.452	0.082
Violettes -	0.330	0.278	0.052
Rothes -	0.264	0.189	0.075
Gelbes -	0.222	0.168	0.054.

In demselben Bericht giebt E. Grassi eine Methode zur direkten Bestimmung des Weinfarbstoffs (Oenocyanin). Der Farbstoff wird mittelst Bleiacetat gefällt, das Präcipitat mit Wasser ausgewaschen, dann der Farbstoff durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen und mit titrirter Permanganatlösung entfärbt. Ein Theil Permanganat soll 1.5 Theil Farbstoff anzeigen. In dieser Weise findet Grassi in verschiedenen Weinen 35—90 Centigr. pro Liter. Grassi hat sich nicht überzeugt, ob der zu den Fundamentalbestimmungen dienende und bei 110° getrocknete Farbstoff nicht bereits theilweise oxydirt war, und ob etwa die Schwefelsäurelösung nicht noch andere Substanzen enthielt, welche durch das Permasganat oxydirt werden. Die Bestimmungen erscheinen viel zu hoch, vielleicht auch deshalb, weil zu jedem Versuch nur 5—10 Cc. Wein genommen und also die Fehler der Methode und des Versuchs mit 100—200 multiplicirt wurden. Auch über die Titerstellung des Permanganats ist Nichts angegeben.

J. Macagno giebt in dem erwähnten Bericht von Asti eine neue Methode zur volumetrischen Glykosebestimmung, darauf beruhend, dass aus einer Sublimatlösung von bekanntem Gehalt durch schwaches Erwärmen mit Glykose in neutraler oder schwach saurer Lösung ein entsprechender Theil des Sublimats zu Calomel reducirt und abgeschieden werde, während in der rückständigen Lösung das noch vorhandene Sublimat durch Jodkalium titrirt werden könne. Ohne auf das Verdienst der Methode eingehen zu wollen [1]), muss ich bemerken, dass

[1]) Die Angabe, dass heisse Sublimatlösung durch Glykose reducirt werde, findet sich bereits in Gerhardt's „Précis," nicht aber im Gmelin. Ich habe durch Dr. Papasogli einige hierauf bezügliche Versuche anstellen lassen, und es ergab

Macagno die nöthigen Grundwerthe ohne Rücksicht auf Aequivalentverhältnisse empirisch und entschieden unrichtig bestimmt hat und auch bei der Quecksilberbestimmung nicht die Bedingungen, auf welche bereits Maroseau (1832) und später Personne (1863) als unbedingt erforderlich aufmerksam gemacht haben, hergestellt hat. — Eine ebenfalls von Macagno vorgeschlagene Methode zur Tanninbestimmung mittelst Quecksilbernitrat lasse ich unerwähnt, da dieselbe unklar dargelegt ist und auch in ihren Principien unrichtig erscheint. Controllbestimmungen sind für beide Methoden nicht mitgetheilt.

J. Guareschi hat im 8. Band der Enciclopedia chimica eine Zusammenstellung des grössten Theils der bekannten Kohlenwasserstoffe und ihrer allgemeineren Darstellungsmethoden gegeben.

Campani und Giannetti veröffentlichten im Bolletino del comitatoto agrario di Siena eine ausführliche mechanische und chemische Analyse des Subappenninentuffs, welcher die obere Schicht der italiänischen Tertiärformation bildet.

Nach E. Pollacci (Gazz. chim. IV, S. 8) zeigen die Reaktionen auf Phenol in wässriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Fällung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Fällung mit Schwefel und Kaliumchromat .	$^1/_{3000}$.

Die Angabe, dass letztere Reaktion das Phenol am besten charakterisire, ist von J. Tasca-Lanza zurückgewiesen worden.[1])

Eine andere Angabe von Pollacci, dass Calciumcarbonat und Schwefel bei Digestion mit Wasser nach wenigen Stunden reichlich Calciumsulfat entstehen lassen, ist von A. Cossa (Gazz. chim. IV, S. 26) als irrthümlich nachgewiesen worden.

---

sich, dass diese Reaktion keineswegs zu einer quantitativen Methode geeignet ist. Nach 10stündigem Kochen mit 5procentiger Sublimatlösung hatte sich kaum der achte Theil der berechneten Menge von Calomel abgesetzt, und hiervon kömmt vielleicht nur ein Theil auf Rechnung der Glykose. Unreine, nicht aus Alkohol umkrystallisirte Glykose reagirt etwas weniger schwierig. Mit alkalischer Glykoselösung erfolgt in der Wärme mit Leichtigkeit Abscheidung von metallischem Quecksilber. H. S.

[1]) Im Jahre 1855 habe ich auf Wöhler's Veranlassung das damals als rein betrachtete Phenol in verschiedener Weise zu oxydiren gesucht, um „die Säure des Phenylalkohols" darzustellen. Diese Versuche wurden abwechselnd bis 1859 fortgesetzt. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung wurde eine braunschwarze Masse erhalten, die nicht von Chromoxyd zu befreien war. Bei fraktionirter Fällung entsprach der organische Antheil einiger Fraktionen den Formeln $C^6H^4O^2$ oder $C^{12}H^6O^4$. Diese Substanz hatte grosse Aehnlichkeit mit der sogenannten Gallhuminsäure (Metagallussäure), welche man als ein Anhydrid $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.$ des Pyrogallols betrachtet. Das Oxydationsprodukt des Phenols ist aber vielleicht eher ein chinonartiger Körper. Die wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Oxydationsprodukte waren nicht zur Fortsetzung dieser Versuche einladend. H. S.

Wird nach G. Scurati (Gazz. chim. IV, S. 28) frisch gefälltes Chlorsilber mit frisch bereitetem Natriumhydrosulfit erwärmt, so entwickelt sich SO^2, und das Silber wird reducirt:

$$Na^2 SO^2 + 2 AgCl = Ag^2 + 2 NaCl + SO^2.$$

Die Reduktion erfolgt auch mit Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak oder in Cyankalium.

Despretz (1838) hatte gefunden, dass der Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Schwefels mit ansteigender Temperatur (110—250°) ziemlich regelmässig abnimmt. H. Kopp (1855) fand die Ausdehnung zwischen 126 und 152° gleichförmig und von Despretz' Angaben abweichend. G. Pisati (Gazz. chim. IV, S. 29) hat nun den Ausdehnungscoëfficienten des geschmolzenen Schwefels (113—300°) nach zwei Methoden (Dilatometer und Gewichtsthermometer) auf's Neue und, wie es scheint, mit grosser Genauigkeit bestimmt. Er findet den Coëfficienten bis 150° nicht ganz gleichförmig, aber doch äusserst wenig abnehmend; zwischen 150 und 160° erfolgt eine rasche und sehr bedeutende Abnahme, während er zwischen 160—300° wieder wächst, aber so langsam, dass bei 300° der Werth von bei 150° noch nicht wieder erreicht ist. Die von Pisati bestimmten mittleren Coëfficienten sind etwa um $\frac{1}{5}$ kleiner, als die von Despretz und (zwischen 126—152°) um $\frac{1}{20}$ grösser, als die von H. Kopp bestimmten. Den Schmelzpunkt fand Pisati bei 113—113.5 (corr.) und das spec. Gew. des kryst. Schwefels = 2.0748 bei 0°, verglichen mit Wasser von 4°. Pisati ist damit beschäftigt, die Ausdehnungscoëfficienten des Phosphors in ähnlicher Weise zu bestimmen.

G. Bizio hat am venetianischen Handelsinstitut gehaltene Vorträge über Petroleum veröffentlicht. Ich entnehme daraus die technische Analyse eines afrikanischen Steinöls von 0.912 spec. Gew. Dieses Oel entliess erst bei 82° brennbare Dämpfe und ergab bei der Destillation 30 pCt. Leuchtöle (0.835); 59.5 pCt. Schmieröle (0.887) und 5.2 pCt. Paraffin.

---

105. A. Henninger, aus Paris 12. März 1874.

Die Akademie-Sitzung vom 23. Februar

bot ausser einer Mittheilung von Hrn. T. L. Phipson über die Verbreitung des Thalliums in der Natur und über die Gegenwart von metallischem Silber im Bleiglanz nichts Chemisches dar.

Akademie, Sitzung vom 2. März.

Hr. A. Béchamp reclamirt die Priorität der von Hrn. Schützenberger vor Kurzem veröffentlichten Arbeit über die Produkte, welche beim Aufbewahren der Bierhefe unter Wasser bei gelinder Temperatur

entstehen. Hr. Béchamp hatte schon früher dabei die Bildung von Leucin, Tyrosin, einer gummiartigen Substanz und von Phosphaten nachgewiesen. Der Gummikörper unterscheidet sich von dem Arabin nur dadurch, dass er rechtsdrehend ist und zwar ein Rotationsvermögen von 59 — 61° besitzt.

Es ist hierzu zu bemerken, dass Hr. Schützenberger ausser den vorerwähnten Substanzen, und hierin bestand besonders die Neuheit seiner Versuche, die Gegenwart des Carnins, des Guanins, des Xanthins, des Hypoxanthins nachgewiesen hat, von deren Bildung Hr. Béchamp früher keine Erwähnung gethan hatte.

Hr. H. Byasson führt einige Versuche an, wodurch er die Bildung einer Verbindung von Albumin mit Chloral, welche Hr. Personne vor Kurzem beschrieben hat, bestreitet. Beim Vermischen wässriger Albumin- und Chlorallösungen tritt eine Trübung ein, welche sich sehr lange erhält, und die Flüssigkeit lässt einen Niederschlag absitzen. Derselbe besteht aus Albumin, welches Chloral zurückhält, sodass man den Körper für eine Verbindung von Albumin und Chloral halten könnte. Dass dem aber nicht so ist, beweist das Verhalten der Substanz gegen Alkohol; letztere Flüssigkeit entzieht ihr nämlich vollständig das Chloral und lässt coagulirtes Albumin zurück. Hr. Byasson glaubt daher, dass das in dem obigen Albumin vorhandene Chloral nur mechanisch zurückgehalten ist. Die Versuche des Hrn. Byasson scheinen mir nicht hinreichend, um die Untersuchungen Personne's über die Verbindungen des Chlorals mit den Albuminkörpern zu widerlegen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. März.

Hr. Terreil beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäure in den gerbsäurehaltigen Substanzen, das sich auf die Eigenschaft der Gerbsäure, Sauerstoffgas bei Gegenwart von Kali direct zu absorbiren gründet. Nach den Versuchen dieses Chemikers absorbirt 0.1 Grm. reine Gerbsäure 20 C. C. Sauerstoff; die Absorption ist nach 24 Stunden vollständig. Hr. Terreil führt den Versuch in einer in Cubikcentimeter eingetheilten Röhre aus, welche an dem einen Ende einen Glashahn trägt und andererseits durch einen Glasstopfen luftdicht verschlossen werden kann. Er bringt in dieselbe 0.1 — 0.2 Grm. der zu untersuchenden Substanz und 20 C. C. 30procentiger Kalilauge und lässt während 24 Stunden unter mehrmaligem Umschütteln reagiren; er öffnet alsdann die Röhre über einer Wasserwanne, beobachtet die stattfindende Absorption und berechnet hieraus den Gerbsäuregehalt. Das Verfahren ist nicht genau, denn die Gerbstoffe enthalten neben Gerbsäure andere Substanzen, welche ebenfalls Sauerstoff absorbiren; aber es genügt für die Technik.

Hr. Ern. Schmidt giebt ebenfalls ein Verfahren zur Gerbsäurebestimmung, welches auf der Ausfällung der Gerbsäure durch Bleizuckerlösung und auf ihrer Absorption durch Thierkohle beruht. Hr. Schmidt scheidet zuerst die Gerbsäure möglichst völlig von den fremden Bestandtheilen und bestimmt sie nachher mittelst titrirter Bleizuckerlösung.

Hr. Terreil theilt der Gesellschaft Untersuchungen über einige Manganlegirungen mit.

Man erhält eine krystallinische Legirung $Mn^3 Al$ durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit Chlormangan; dieselbe ist so hart, dass sie Glas ritzt. Die Mangan-Magnesium-Legirung ist weniger hart. Beim Zusammenschmelzen von Zink mit Chlormangan tritt Explosion ein.

Hr. Jannetaz macht eine Mittheilung über eine wasserhaltige Kieselsäure, welche sich bei Nogent am Ufer der Marne findet. Dieselbe zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie in trockener Luft vollständig ihr Wasser (33 pCt.) verliert und beim Liegen in einer feuchten Atmosphäre wieder absorbirt. Sie ist in Wasser vollständig unlöslich, wird aber von Kali leicht gelöst, selbst wenn sie ihr Wasser abgegeben hat.

---

106. R. Gerstl, aus London den 14. März.

Die folgenden Mittheilungen sind in der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommen: „Spontane Entzündbarkeit von Holzkohle", von A. F. Hargreaves. Wird Kohle, erhalten durch Erhitzen von Holz in geschlossenen Cylindern, 24 Stunden nach dieser Operation pulverisirt und behufs Abkühlung in offenen Gefässen stehen gelassen, so findet eine allmählig steigende Temperaturerhöhung in der Masse statt, die in ungefähr 36 Stunden in offener Entzündung culminirt. Nimmt man das Pulvern der erhaltenen Kohle erst nach Verlauf von drei Tagen vor, so zeigt sich diese Erscheinung der Temperaturerhöhung nicht. Mehrere in gleicher Richtung angestellte Experimente zeigen, dass Holzkohle während etwa 36 Stunden nach dem Herausnehmen aus den Retorten Sauerstoff zu absorbiren fortfährt. Der Vortragende gab sodann einige Mittheilungen über die Art der Verkohlung, die tauglichsten Holzgattungen u. s. w., welche die beste Schiesspulverkohle liefern. Die Retorten sind so aufgestellt, dass die aus einer Anzahl derselben entweichenden Gase zum Erhitzen der andern dienen. Es ist von grosser Wichtigkeit, eine bestimmte Temperatur bei der Verkohlung einzuhalten; eine niedrigere giebt eine zu hygroscopische Kohle, eine höhere Temperatur liefert ein zu langsam verbrennendes Material. Als ausnahmsweise gut wird das Holz von Rhamnus Frangula angeführt, aus welchem man etwa 20 pCt. Kohle erhält.

„Einwirkung des Cu-Zn-Elementes auf Bromäthyl", von Gladstone und Tribe Die Untersucher warfen die Frage auf, ob Bromäthyl sich bei Behandlung mit dem Cu-Zn-Elemente dem Jodäthyl [1]) analog verhielte, und fanden als Antwort, dass dies der Fall wäre, so oft überhaupt eine Einwirkung stattfand. Es wurden zu den Experimenten drei verschiedene Muster verwendet: eins, das durch Behandlung von Alkohol mit Bromphosphor (von Hopkin u. Williams) bereitet worden war und bei 38—39° (Bar. 760^{mm}) siedete, ein zweites, dargestellt durch Reagiren von kräftiger Bromwasserstoffsäure auf Alkohol, Siedep. 38.5 — 39.5°, und ein drittes, gleichfalls bei 38.5—39.5° siedendes, durch Einwirken von Brom und Phosphor auf Alkohol entstanden. Die zwei letzteren Proben zeigten selbst nach 36-stündigem Erhitzen mit dem kupferbedeckten Zink keinerlei Veränderung. Specimen No. 1 gab in verschiedenen Experimenten verschiedene Resultate. Verfasser waren nicht im Stande, den Grund dieser Eigenthümlichkeit ausfindig zu machen. In jenen Fällen, wo kräftige Einwirkung stattgehabt hatte, trat ein weisser, krystallinischer Körper auf, der sich bei näherer Untersuchung als Bromäthylzink — das Analogon von Frankland's Jodäthylzink — erwies. Beim Erhitzen auf 240° lieferte diese Verbindung Aethylen, Aethylwasserstoff, Zinkäthyl, Bromzink und Zink:

$$(1) \qquad 2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\Big\}Zn\right] = ZnBr_2 + Zn + C_2H_6 + C_2H_4$$

$$(2) \qquad 2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\Big\}Zn\right] = ZnBr_2 + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}Zn.$$

Wurde das Kupfer-Zink mit Alkohol befeuchtet in das Bromäthyl gebracht, so entstand Zinkbromalkoholat, $\begin{matrix}C_2H_5O\\Br\end{matrix}\Big\}Zn$.

„Einwirkung des Cu-Zn-Elementes auf Olefine," von Gladstone und Tribe. Parallel mit der Untersuchung über das Verhalten von Haloïdverbindungen der Radicale Aethyl, Propyl und Amyl gegen Kupfer-Zink wurde die Wirkung dieses Letztern auf die Haloïde einiger Olefine studirt.

Bromäthylen erleidet durch das Element in der Kälte durchaus keine Veränderung und nur eine sehr langsam vor sich gehende beim Kochen. Es wird ein mit leuchtender Flamme brennbares, in rauchender Schwefelsäure vollständig lösliches Gas frei gesetzt; allein es bildet sich keine Spur einer flüchtigen Zinkverbindung. Die Reaction verläuft somit wohl nach der Gleichung: $C_2H_4Br_2 + Zn = ZnBr_2 + C_2H_4$. Gegenwart von Wasser begünstigt diese Reaction etwas mehr, und die von Alkohol ruft eine stürmische, beinahe explosive Wir-

[1]) Diese Berichte VI, 200.

kung hervor. In der That genügt in diesem Falle Zink für sich allein, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Das Resultat in allen diesen Fällen ist das gleiche: Freisetzung von Aethylen unter Bildung von Bromzink. Es findet daher keine Anlagerung von Wasserstoff statt, wie in den correspondirenden Fällen mit Jod- und Bromäthyl. Der Umstand, dass die Reaction in Gegenwart von Wasser oder Alkohol leichter vor sich geht, dürfte auf Rechnung der Löslichkeit des gebildeten Bromzinkes in diesen Flüssigkeiten zu setzen sein; ein diesbezüglich mit Aether — wo dieser für die zwei Erstgenannten substituirt wurde — angestellter Versuch ergab ein ziemlich günstiges Resultat, doch keinesfalls hinreichend, um die Verschiedenheit in dem Grade der Reaction durch das Löslichkeitsvermögen jener Körper für Bromzink zu erklären.

Ganz ähnlich verliefen die Experimente mit Brompropylen und Bromamylen, — es bildet sich Bromzink, und Propylen, bezüglich Amylen wurden freigesetzt. Das benutzte Brompropylen war die bei 141 — 143° siedende normale Verbindung und wurde dargestellt durch Verbinden des von den Verfassern aus Jodallyl mittelst wasserbefeuchteter Kupferzink-Folie bereiteten Propylengases [1]) mit Brom.

„Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Harnstoff," von Meldola und Tommasi. Digerirt man Harnstoff mit dem vierfachen Gewichte von obigem Chlorid, so erstarrt in kurzer Zeit die Mischung. Durch Erhitzen der Mischung befreit man die erhaltene Verbindung von Salzsäure und dem Ueberschusse des angewandten Chlorides und erhält sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln.

„Agglomeration feinvertheilter Metalle mittelst Wasserstoffs, von A. Tribe. Behandelt man das durch Zink aus Kupfervitriollösung niedergeschlagene schwarze Pulver mit einer verdünnten Säure, so sieht man die feinen Körner des Niederschlages unter scheinbarer Zunahme des Volums zu einer grauen, schwammigen Masse zusammenbacken. Beobachter erklärt dies durch die Annahme von Wasserstoffhüllen, welche die kleinen Metalltheilchen umgeben, und deren Coalescenz das Zusammenbacken des Präcipitates verursacht.

„Organometallische Körper der $C_n H_{2n}$ Reihe", von D. Tommasi. Sehr vorläufige Notiz über Versuche, Zink-Methylen,- Aethylen u. s. w. darzustellen.

Ein Vortrag von Hrn. J. Bell über „Verfälschung von Nahrungsmitteln" in der vorjüngsten Sitzung ist interessant genug, um demnächst in grösserer Länge wiedergegeben zu werden.

[1]) Diese Berichte. VI. 1551.

107. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (26. Februar bis 12. März)

I. Journal für practische Chemie.

(Bd. 9. Heft 1)

Delitsch, G. Ueber eine neue Synthese des Guanidins. S. 1.
Volhard, J. Ueber einige Derivate des Sulfoharnstoffs. S. 6.
Budde, E. Ueber die Abweichung der Gase, insbesondere des Wasserstoffes, vom Mariotte'schen Gesetz. S. 30.
Pollacci, Egidio. Eine neue Reaction auf jodsaure Salze. S. 47.

II. Archiv der Pharmacie.

(1873, Dec.)

Reichardt, E. Die Prüfungen des Wassers für die Zwecke der Gesundheitspflege. S. 481.
Schnauss, J. Ueber das Photographiren auf trocknen Collodiumplatten (Schluss). S. 501.
Hosäus, A., in Helmstedt. Analyse der Carlsquelle zu Bad Helmstedt. S. 507

(1874 Jan.)

Reichardt, E. Die neuen Aequivalentenzahlen. S. 1.
Flückiger. Einige Bedenken in Betreff der Pharmacopoea Germanica. S. 30.
Biltz, Apotheker in Erfurt. Ueber die Prüfung der Magnesia sulfurica auf Alkaligehalt. S. 46.
Sarrazin, Apotheker in Nienburg a. W. Ueber Magnesia usta. S 51.
Schneider, C., Apotheker in Sprottau. Zur Bestimmung der Phosphorsäure. S. 53.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

Flückiger. Ueber die Bukublätter. S. 102.
v. Schroff. Ueber den Nachweis der Blausäure im Blute. S. 111.
Flückiger. Notiz über das Muscatstearopten. S. 117.

IV. Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Wien.

(1873 October.)

Linnemann. Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. S. 211.

V. Comptes rendus.

(No. 5, 6, 7.)

Grimaux. Sur l'oxalurate d'éthyle et le cyanurate d'oxaméthane. p. 354.
Lailler. Note sur la fermentation ammoniacale de l'urine. p. 361.
Bellucci. Sur le prétendu dégagement de l'ozone des plantes. p. 362.
Peligot. Sur la cristallisation du verre. p. 386.
Balard. Action de l'eau sur le plomb. p. 392.
Boucherie. Sur la conservation des bois par le sulfate de cuivre. p. 487.
Schützenberger. Faits pour servir à l'histoire de la levûre de bière. p. 493.
Croullebois. Sur une méthode pour la détermination de la densité des vapeurs. p. 496.

de Coppet. Observations relatives à la dernière communication de Mr. Gernez sur l'efflorescence des hydrates formés par le sulfate de soude. p. 498.
Dujardin Beaumetz et Kirne. Des propriétés antifermentescibles et antiputrides des solutions d'hydrate de chloral. p. 501.

VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 5.)

Clève. Sur les combinaisons du lanthane. p. 196.
Schützenberger. Recherches sur la levûre de bière. p. 204.
Berglund. Sur quelques sels doubles de l'acide sulfureux et sur l'acide cobalti-sulfureux. p. 212.
Terreil. Nouvelles recherches sur la préparation du Kermès.

VII. Bulletin de la société industriel de Mulhouse.

(1873, Oct., Nov., Déc.)

Goppelsröder. Rapport sur une nouvelle méthode pour doser l'indigotine.

VIII. Moniteur scientifique-Quesneville.

(1874, Février.)

Thorn, W. De la préparation de l'acide oxalique au moyen de la sciure de bois, du son et du ligneose. p. 99.
Wolters. Détermination qualitative et quantitative de l'acide hypochloreux en présence du chlore, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique. p. 109.
Mayer et Wright. Sur quelques produits d'oxydation et de décomposition des dérivés de la morphine. p. 120.
Reynolds, Emerson. Les alcools du sille et du quartz. p. 125.
Brodie. Recherches expérimentales sur l'action de l'électricité sur les gaz. p. 147.
Bloudeau. La chimie des corps organisés ou chimie physiologique. p. 170.

IX. Gazzetta chimica italiana.

(1874, fasc. I, II.)

Selmi, F. Studj di chimica tossicologica. p. 1.
Pollacci, E. Reattivi vecchi e reattivi nuovi del fenolo ordinario. p. 8.
Schiff, U. Un prodotto di condensazione dell'aldeide ossalica. p. 16.
Guareschi, I. Azione delle amidi sui fenoli. p. 22.
Cossa, A. Intorno all' azione dello zolfo sul carbonato calcico. p. 26.
Scurati-Manzoni, G. Riduzione del cloruro d'argento per mezzo dell'idrosolfito sodico. p. 28.
Pisati, G. Sulla dilatazione del solfo fuso. p. 29.
Tasca-Lanza, G. Sui reattivi del fenolo. p. 67.

X. The American Chemist.

(1874 Febr.)

Casamajor. On the formula of Francoeur for converting the indications of Baumé's areometer into corresponding specific gravities. p. 286.
Morrell. Estimation of iron by coloration. p. 287.
Carrington, Bolton. Notes on the early literature of chemistry. p. 288
Merrick. Action of turpentine on lead and tin. p. 289.

XI. Annales de Chimie et Physique.

(V. série, T. 1., janvier 1874.)

Topsöe, H. et Christiansen, C. Recherches optiques sur quelques séries de substances isomorphes.

(V. série, T. 1., février 1874)

Favre, P. A. Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides et la chaleur degagée dans l'acte de cette absorption.

Raoult, T. M. Recherches sur l'absorption de l'ammoniaque par les dissolutions salines.

Marignac, C. Sur la solubilité du sulfate de chaux et sur l'état de sursaturation de ses dissolutions.

Berichtigungen:

No. 4. Seite 201, Zeile 4 lies: „als solchem beschriebenen, stets" statt: „solchem stets."

208, 22 lies: „Reactif" statt: „Anactit."

Nächste Sitzung: Montag, 23. März.

Sitzung vom 23. März 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Herr Franz Drebes, Universitätslaboratorium in Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Otto Lahrmann in Altona, grosse Bergstrasse 129,
Dr. Julius Schenkel, Fabrikdirector in Eisenbüttel,
F. C. Hartwig, Assistent am Chem. Institut zu Marburg,
C. Fronmüller, am Chem. Institut zu Marburg,
Dr. Hermann Rohrbeck, Universitätslabor. zu Würzburg,
Dr. Valerian Hemilian,
Froté, Préparateur am Chem. Lab. der Sorbonne in Paris,
Dr. Chr. Elbers, Adr. Gebrüder Elbers, Hagen in Westphalen,
H. Giessler, Lehrer der Chemie an der Königl. Baugewerbschule in Stuttgart,
A. J. Domela-Niewenhuis in Bockenheim bei Frankfurt a./M., pr. Adr. Frankfurter Salmiakfabrik,
Rudolf Ihle, stud. chem., Universitätslabor. in Leipzig.

Der Präsident begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. V. Meyer und Hrn. Wallach.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

J. Miescher: Die Spermatozoen einiger Wirbelthiere. Ein Beitrag zur Histochemie. Basel.
C. E. Thiel: Die Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie. Braunschweig 1874.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 171. Heft 2 u. 3.
Chemisches Centralblatt. No. 10, 11.
Deutsche Industriezeitung. No. 11, 12.

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 4.
Zeitschrift für analytische Chemie. XII. Heft 4.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 6.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 10, 11.
Revue scientifique. No. 37, 38.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. Tome 37. No. 2.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 211. Heft 1—5.

Mittheilungen.

108. H. Salkowski und G. Rehs: Ueber einige Abkömmlinge des β-Dinitrophenols.

(Eingegangen am 16. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber den Zweck und das vorläufige Resultat der nachstehend beschriebenen Versuche hat der Eine von uns bereits vor Kurzem der Gesellschaft berichtet[1]); im Folgenden geben wir einige nähere Details der Untersuchung.

Das erforderliche β-Dinitrophenol wurde genau nach den Angaben von Hübner und Schneider[2]) dargestellt, und zwar führten wir die Trennung der Barytsalze des α- und β-Dinitrophenols in wässriger Lösung aus. (Die Trennung vermittelst Alkohol gab weniger befriedigende Resultate.) Die nicht unerheblichen, noch in den Mutterlaugen verbleibenden Reste des β-Salzes, welche aus denselben der ihnen beigemischten grossen Quantitäten von α-Salz wegen nicht mehr durch Auskrystallisiren isolirt werden konnten, wurden nach einem Verfahren gewonnen, das sich auf die dankenswerthen genauen Löslichkeitsbestimmungen beider Baryt- und Kalisalze von Hübner und Schneider stützte und die Trennung der beiden Dinitrophenole bis auf einen beliebig zu verkleinernden Rest gestattete. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dass man die in den Mutterlaugen enthaltenen Barytsalze durch Ausfällen mit kohlensaurem Kali in Kalisalze überführt, das bei weitem überwiegende α-Kalisalz zum grössten Theil durch Auskrystallisiren entfernt und die nun verbleibende Mutterlauge, welche beide Kalisalze in ziemlich gleicher Menge enthält, in gelinder Wärme (40—50°) mit Chlorbarium fällt, wodurch nur β-Barytsalz gefällt wird. Durch einmaliges Umkrystallisiren des einige Male mit kaltem Wasser gewaschenen Salzes ist dasselbe rein zu erhalten. Durch Wiederholung des Verfahrens kann man die Trennung beliebig weiter führen.

---

[1]) Diese Ber. VII, 46.
[2]) Annal. der Chem. u. Ph. 167, 118.

β-Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$.

Reines β-Dinitrophenolkali wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses mit Jodmethyl zersetzt. Die Ausbeute an Dinitranisol ist am grössten, wenn man das Jodmethyl nicht mit Lösungsmitteln verdünnt. Dem Reaktionsprodukte wurde es durch Aether entzogen.

Das β-Dinitranisol bildet farblose, bei 116° schmelzende Nadeln, welche sich bei 21° in 110 Theilen Alkohol (90 pCt.) lösen. Die vergleichende Löslichkeitsbestimmung des α-Dinitranisols (Schmp. 86—87°) ergab, dass sich 1 Theil unter denselben Umständen in 64 Theilen Alkohol löst.

β-Dinitrophenetol $C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5$.

Aus β-Dinitrophenolsilber durch Zersetzung mit Jodäthyl dargestellt, bildet es ebenfalls feine, farblose Nadeln, welche bei 57—58° schmelzen.

β-Dinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird β-Dinitranisol von wässrigem Ammoniak nicht angegriffen. Erhitzt man es jedoch damit einige Stunden auf etwa 130°, so zeigen sich nach dem Erkalten die Röhren mit schönen, goldglänzenden Krystallblättern erfüllt. Dieselben brauchen nur mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um das β-Dinitranilin in völliger Reinheit darzustellen.

Das β-Dinitranilin bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, lange, dunkelgelbe Nadeln, welche bei 138° schmelzen. Es ist auch in heissem Alkohol schwer löslich. Die Löslichkeitsbestimmung in der Kälte ergab, dass sich bei 21° 1 Theil in 192 Theilen Alkohol löst; das isomere α-Dinitranilin (Schmp. 175°) löste sich unter gleichen Bedingungen in 132 Theilen Alkohol. Aus β-Dinitrophenetol erhält man genau dieselbe Verbindung.

Di- und Tri(?)-nitrobenzol aus β-Dinitranilin.

Wie der Eine von uns früher mitgetheilt hat[1]), wird das gewöhnliche (α) Dinitranilin schon bei gewöhnlicher Temperatur von salpetrigsäurehaltigem Alkohol zersetzt. Die Zersetzung des β-Dinitranilins gelingt nicht so leicht. Um sie auszuführen, wurde β-Dinitranilin, in Quantitäten von je 3 Gr. etwa, mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure fast gesättigt war, in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf ca. 120° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck. Ihr Inhalt liess nach dem Abdestilliren des Alkohols ein braunroth gefärbtes Oel, das mit Wasser gewaschen und, da durch

[1]) Diese Ber. V, 878.

Abkühlen kein fester Körper daraus zu gewinnen war, einstweilen der Ruhe überlassen wurde. Nach ungefähr halbjährigem Stehen hatten sich in demselben zwei verschiedene Arten von Krystallen, harte Körnchen und feine, weiche Nadeln, gebildet, welche durch Abpressen von dem anhängenden Oel befreit, mechanisch getrennt und jedes für sich aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurden. Es wurden so einerseits gelbliche, zu federbartartigen Aggregaten vereinigte Nadeln von 119° Schmelzpunkt, von denen noch die Rede sein wird, andererseits gelbe, flache Nadeln erhalten, welche bei 87°.5 schmolzen und sich überhaupt als gewöhnliches Dinitrobenzol erwiesen.

Das von den Krystallen abgepresste Oel wurde gesammelt und im Wasserdampfstrome destillirt. Die Wasserdämpfe führten reichliche Mengen von Dinitrobenzol mit sich, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 87°.5 schmolz. Aus dem überdestillirten Wasser konnte ein weiterer Antheil durch Schütteln mit Aether gewonnen werden. Das mit Wasserdampf erschöpfte, an Menge noch ziemlich beträchtliche Oel wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt (die dadurch entzogenen, wahrscheinlich phenolartigen Substanzen wurden durch Ansäuern wiederum in Gestalt eines Oels gefällt), gewaschen und mit heissem Alkohol behandelt. Es löste sich nur zum Theil unter Zurücklassung zäher, harzartiger Stoffe; aus der Lösung konnten bis jetzt keine definirbaren Substanzen abgeschieden werden.

Bei einem anderen Versuch wurde das nach dem Abdestilliren des salpetrigsäurehaltigen Alkohols zurückbleibende Oel sofort der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen und hierbei reichliche Mengen nach dem Umkrystallisiren bei 88° schmelzenden Dinitrobenzols erhalten. Das rückständige Oel wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, das so gereinigte der Mischung durch Aether entzogen und durch Verdampfen desselben als ein gelbrother Syrup erhalten, welcher einstweilen der freiwilligen Krystallisation überlassen worden ist.

Das in verschiedenen Antheilen erhaltene Dinitrobenzol wurde noch durch Analyse und durch Reduktion vermittelst Schwefelammonium, sowie vermittelst Zinn und Salzsäure identificirt. Durch ersteres Reduktionsmittel wurde ein bei 106—107° schmelzendes Nitranilin (das „Paranitranilin" schmilzt bei 108°), durch letzteres nach dem Ausfällen mit H_2S ein Chlorid erhalten, das beim Destilliren mit gebranntem Kalk eine nur schwach röthlich gefärbte und ziemlich luftbeständige Base gab. Dieselbe blieb, sich selbst überlassen, flüssig, erstarrte jedoch sofort bei Berührung mit einer eben sichtbaren Spur Paraphenylendiamin und schmolz nun bei 63°, zeigte also alle Eigenschaften des Paraphenylendiamins.

Durch Vorstehendes ist hinreichend bewiesen, dass das aus β-

Dinitranilin erhaltene Dinitrobenzol mit dem einzigen bekannten identisch ist. Was die Ausbeute betrifft, so blieb diese allerdings weit hinter der theoretischen zurück; bei dem zuletzt erwähnten Versuch wurden aus 8.5 Gr. Dinitranilin nur 2 Gr. Dinitrobenzol erhalten, und eine annähernd gleiche Menge mag in dem überdestillirten Wasser gelöst gewesen sein.

Es wurde oben ein bei 119° schmelzendes Nebenprodukt der zuletzt besprochenen Reaction erwähnt. Bei seiner geringen Menge konnten wir uns zu einer Analyse nur entschliessen, weil eben Nichts mehr zu erhalten war und die Substanz mit keiner bekannten im Verhalten übereinstimmte. Die Analyse ergab ein in Ansehung der geringen angewandten Menge (0.1078 Gr. gaben 0,1358 CO_2 und 0.0200 H_2O) mit der Formel des Trinitrobenzols hinreichend übereinstimmendes Resultat (ber. 33.80 C und 1.41 H; gef. 34.36 C und 2.06 H). Wir verzichten selbstverständlich, auf diese Analyse hin die fragliche Substanz als Trinitrobenzol anzusprechen, doch sei bemerkt, dass weder ihr vollständig indifferentes Verhalten, noch ihre Bildungsweise gegen diese Auffassung spricht. Jedenfalls war sie kein isomeres Dinitrobenzol.

---

109. H. Salkowski: Ueber die Constitution des Dinitrobenzols.

(Eingegangen am 16. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In vorstehendem Aufsatze ist nachgewiesen worden, dass das β-Dinitrophenol durch Eliminirung der OH-Gruppe in gewöhnliches Dinitrobenzol übergeht. Für das isomere α-Dinitrophenol ist derselbe Uebergang schon seit längerer Zeit bekannt[1]). Es folgt hieraus, wie ich bereits in meiner letzten Mittheilung ausgeführt habe, ohne jede weitere Voraussetzung, dass dem so lange als Para-Derivat angesehenen Dinitrobenzol die 1.4 Stellung nicht zukommen kann.

Wie man bemerken wird, ist mein Beweis dem von Wurster und G. Ambühl[2]) gegebenen vollkommen analog. Die genannten Forscher haben nachgewiesen, dass zwei verschiedene Dinitrobenzoësäuren dasselbe Phenylendiamin, ich habe gezeigt, dass zwei verschiedene Dinitrophenole dasselbe Dinitrobenzol geben.

Nimmt man hiezu die andern von Wurster[3]), Fittig[4]) und mir[5]) gegebenen Beweise gegen die 1.4 Stellung des Dinitrobenzols,

---

[1]) Die betreffenden Angaben werde ich gelegentlich an einem anderen Orte zusammenstellen.

[2]) Diese Ber. VII, 218.

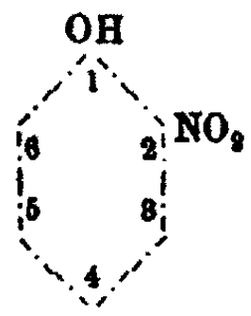
[3]) Diese Ber. VI, 1542.

[4]) Diese Ber. VII, 179.

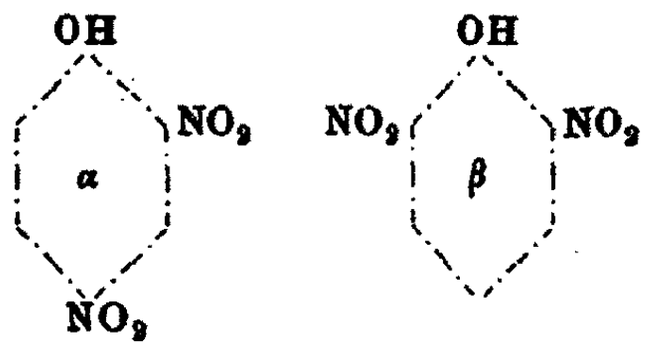
[5]) Diese Ber. VII, 42.

so scheint jene Annahme offenbar nicht länger haltbar. Ob nun aber dem Dinitrobenzol die Stellung 1.3 oder 1.2 zukommt, dafür fehlt es noch an einem direkten Beweise; man kann sich vielmehr leicht überzeugen, dass alle bezüglichen Deduktionen auf die substituirten Benzoësäuren, resp. auf die Dicarbonsäuren des Benzols zurückgehen. Sieht man die 1.2 Stellung der Ortho-Derivate (nach Fittig's Nomenklatur) die 1.3 Stellung der Meta-Derivate der Benzoësäure als bewiesen an, so folgt freilich unzweifelhaft, dass dem Dinitrobenzol die Stellung 1.3 zukommt. Von den verschiedenen Beweisen, die man hierfür geben kann, erwähne ich nur den folgenden:

Aus der 1.3 Stellung der gewöhnlichen (Meta) Amidobenzoësäure folgt, wie mehrfach nachgewiesen, dass das Griess'sche Phenylendiamin und damit auch das flüchtige Nitrophenol die 1.2 Stellung besitzt. Da dieses nun beim weiteren Nitriren zwei verschiedene Dinitrophenole giebt, welche beide in dasselbe Dinitrobenzol überführbar sind, also die beiden Nitrogruppen in derselben gegenseitigen Lage enthalten, so muss diese Lage 1.3 sein, wie sich unmittelbar aus nebenstehendem Schema ergiebt: denn nur die Stellen 4 und 6 liegen zu



2 symmetrisch, da 1 schon besetzt ist. Es ergeben sich hieraus auch unmittelbar die Formeln der beiden Dinitrophenole und ihrer Derivate,

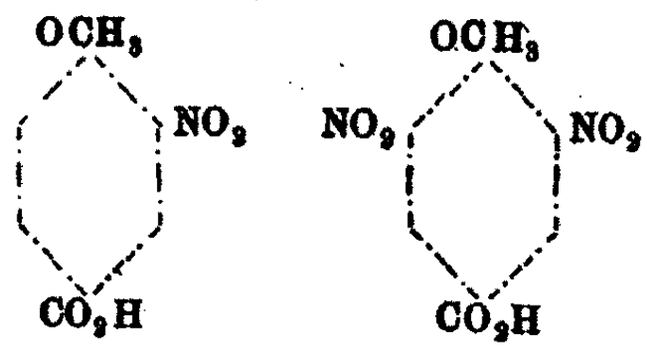


wenn man erwägt, dass α aus zwei verschiedenen Mononitrophenolen, β aber nur aus einem entsteht. Für das nicht-flüchtige Nitrophenol, für welches ich den Namen Paranitrophenol[1]) vorschlage, folgt hieraus von selbst die Stellung 1.4, die ich durch Ueberführung desselben in Anissäure direkt bewiesen habe.

---

[1]) Der Name Orthonitrophenol, den ich absichtlich stets vermieden habe, würde dann dem flüchtigen zukommen.

Da die Stellung des Dinitrobenzols nunmehr ziemlich sicher erkannt ist, so kann ich nicht umhin, nochmals hervorzuheben, dass ein von mir erhaltenes Resultat, nämlich die Bildung von α-Dinitranisol beim Kochen von Nitranissäure oder Dinitranissäure, welche jetzt die Formeln:



bekommen müssen, mit Salpetersäure hiermit schwer vereinbar ist. Für die Nitranissäure durch eine Ersetzung von CO_2H durch NO_2 erklärbar, ist sie es für die Dinitranissäure nur unter der gezwungenen Annahme, dass CO_2H durch NO_2 ersetzt wird und eine andere Nitrogruppe austritt. Da ich gleichwohl keine Ursache habe, an der Richtigkeit der von mir wiederholt gemachten Beobachtung zu zweifeln, so bleibt Nichts als diese Annahme übrig. Eine Wiederholung der Versuche von anderer Seite wäre mir indessen sehr erwünscht.

Zweifel bleiben dann noch bezüglich der Dioxybenzole bestehen. Fittig stellt das Resorcin zu den Meta-Derivaten (vgl. die Tabelle auf S. 181 d. Jahrgangs), während sich C. Wurster (diese Ber. VI, 1548) für die Parastellung desselben ausspricht. Vielleicht trägt zur Lösung dieser Frage die directe Ueberführung des Paranitrophenols in Dioxybenzol etwas bei.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, den 15. März 1874.

---

110. R. Godeffroy: Antimonchlorid als Reagens für Cäsiumsalze.

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Cäsiumsalzes mit einer Lösung von Antimonchlorid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht alsogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. Die Lösungen der übrigen Alkalimetalle geben, auf gleiche Weise behandelt, durchaus keine Fällung.

Dieser Niederschlag lässt sich auf einem Filter sammeln, mit concentrirter Salzsäure auswaschen und in stark verdünnter Salzsäure wieder auflösen. Aus letzterer Lösung erhält man durch Eindampfen deutlich ausgebildete, harte, luftbeständige Krystalle, welche dem hexa-

gonalen Systeme angehören. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Salzsäure und Krystallisiren können diese Krystalle vollkommen rein erhalten werden. Die quantitative Analyse derselben ergab im Mittel von 5 beinahe übereinstimmenden Versuchen: Chlor = 33.419 pCt., Antimon 30.531 pCt., wonach sich die Formel $Sb\,Cl_3\,Cs\,Cl$ berechnet.

Dieses Antimonchlorid-Chlorcäsium wird beim Erhitzen zersetzt, ebenso beim Behandeln mit Wasser. In verdünnten Säuren jedoch ist dasselbe vollständig löslich.

Eine ähnliche Reaction haben J. P. Charples und F. Stolba in Cäsiumsalzlösungen mit Zinnchlorid beobachtet; nur ist dabei zu berücksichtigen, dass die Rubidiumsalze mit Zinnchlorid einen in Salzsäure, wenn auch nicht ganz unlöslichen, so doch schwer löslichen Niederschlag erzeugen und ferner, dass die Anwesenheit von Ammoniak in der Flüssigkeit eine Verunreinigung des Cäsiumzinnchlorides mit Ammoniumzinnchlorid bedingt.

Bei der Reaction mit Antimonchlorid jedoch hindert weder die Anwesenheit von Ammoniak, noch die von Rubidiumsalzen, dá beide ein in concentrirter Salzsäure leicht lösliches Doppelsalz geben; man hat nur darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit stark sauer sei, damit nicht Antimonoxychlorid herausfalle, welches aber nach Zusatz von Salzsäure sofort verschwinden würde. — In wie weit sich diese Reaction auch auf die Gewinnung der Cäsiumsalze aus Salzgemengen ausdehnen liesse, müssen erst die von mir eingeleiteten Untersuchungen ergeben.

Wien, am 15. März 1874.

---

111. F. Miescher[1]): Das Protamin, eine neue organische Base aus den Samenfäden des Rheinlachses.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Samenfäden des Rheinlachses, welche sich zur Zeit der Reife, im November, aus dem Sekret, sowie aus der zerriebenen Drüsensubstanz, in grossen Mengen sehr rein isoliren lassen, besitzen eine höchst eigenthümliche, quantitativ sehr constante Zusammensetzung. Als Bestandtheile sind zu nennen: Lecithin (7.5 pCt.), Cholesterin (2.2 pCt.), Fett (4.5 pCt.), Eiweissstoffe (10.3 pCt.), sowie als Hauptbestandtheil (48.7 pCt.) Nucleïn, eine sehr phosphorreiche (9.6 pCt. P), schwefelfreie albuminoïde Substanz von sauren Eigenschaften, für

[1]) Ausführlicheres über die Chemie des Samens verschiedener Thiere findet sich mitgetheilt in den eben erscheinenden Verhandlungen der Basler naturf. Gesellschaft VI, Heft I 1874.

welche, nachdem schon mehrfach ähnliche Körper (aus den Kernen der Eiterzellen, aus Eidotter, aus Milch u. a. a. O.) im unreinen Zustande bekannt geworden, hier zum ersten Male die Möglichkeit einer Reindarstellung geboten wurde. Ueber diesen letztgenannten Körper gedenke ich später genauere Mittheilungen zu machen.

Das Nucleïn ist nun aber im Samen nicht frei enthalten, sondern in einer unlöslichen, salzartigen Verbindung mit einer organischen Base, dem **Protamin**. Zur Darstellung derselben erschöpft man die Masse der isolirten Samenfäden zur Entfernung des Fettes, Lecithins u.s.w. mit heissem Alkohol. Alsdann extrahirt man den Rückstand rasch mit sehr verdünnter Salzsäure, stumpft den Säureüberschuss grösstentheils ab und versetzt mit Platinchlorid. Sämmtliches Protamin wird als Platinsalmiak gefällt. Man lässt ein paar Wochen stehen; der schön gelbe, anfangs harzige Niederschlag wird körnig krystallinisch und setzt sich vollständig ab, in Form von Aggregaten mikroskopischer Kugel und Knollen. Er ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in überschüssiger Salzsäure. Nach vollständiger Ausfällung mit Platinchlorid gibt das von Platin befreite Filtrat keine Trübung mehr mit Jodquecksilberkalium und mit Phosphormolybdänsäure; es ist also keine andre Base zugegen. Zuweilen enthält der Platinchloridniederschlag etwas Phosphor, von Zersetzungsprodukten des Nucleïns herrührend. Alsdann zersetzt man mit SH_2 und fällt zum zweiten Mal. Der als gelbes Pulver schliesslich erhaltene Platinsalmiak gibt im trockenen Luftstrom bei 100° keine Salzsäure ab, lässt sich bei 105° ohne Verwitterung oder Zersetzung trocknen. Bei circa 120° schmilzt er unter beginnender Zersetzung.

Ein zweites Verfahren besteht darin, dass man mit verdünnter Salpetersäure extrahirt, bis zur schwach sauren Reaction abstumpft und mit Quecksilbernitrat fällt: man erhält einen voluminösen weissen Niederschlag, aus welchem man nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das salpetersaure Protamin darstellen kann. Ebenso erhält man das salzsaure Salz durch Zersetzung des Platinsalmiaks. Beide Salze krystallisiren nur schwierig bei sehr langsamem Verdunsten in Prismen und Säulen, die sehr wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehören; bei rascherem Eindampfen erhält man sie als gummiartige Massen. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie haben einen sehr eigenthümlichen Geschmack, vorzugsweise adstringirend, daneben schwach süss und bitter zugleich.

Ausser den eben beschriebenen zeigen die Lösungen der Protaminsalze folgende Reactionen: **Phosphormolybdänsäure**, **Jodquecksilberkalium**: Weisse, milchige Trübung durch mikroskopische, halbflüssige Tröpfchen, in grossem Säureüberschuss löslich. Diese

Reaction ist für den Nachweis des Protamins auch bei grosser Verdünnung anwendbar. Ebenso Ferridcyankalium und Platincyankalium; auch Quecksilberchlorid gibt milchige Trübung. Silbernitrat: flockigen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung dagegen gibt keine Trübung.

Dampft man eine kleine Probe eines Protaminsalzes vorsichtig mit Salpetersäure ab, so entsteht ein citronengelber Fleck. Mit Natron übergossen, wird derselbe schön roth, welche Färbung beim Erwärmen vorübergehend in's Violette übergeht. Diese Reaction ist bemerkenswerth; sie stimmt genau überein mit dem Verhalten des Xanthins.

Im freien Zustande erhält man das Protamin durch Zersetzung des Phosphormolybdänsäureniederschlags mit Baryt aus dem Filtrat nach Ausfällung des Barytüberschusses mit Kohlensäure als eine gummiartige Masse, die nicht unzersetzt flüchtig ist und sich mit alkalischer Reaction in Wasser löst, dagegen nicht in Alkohol und Aether.

Analysen wurden vom Platinsalmiak ausgeführt; die erhaltenen Zahlen waren folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	—	24.01	—	23.16	23.21	23.11
H	—	—	—	4.35	4.29	4.26
N	15.43	15.87	15.10	15.00	—	—
Pt	23.76	23.13	23.66	24.64	24.53	—
Cl	—	—	25.05	—	—	—

Die Zahlen sprechen dafür, dass auf fünf Stickstoffatome ein basischer Ammoniakrest kommt. Mit Ausnahme von II sind aber alle Platingehalte etwas höher, als dem fünften Theile des Stickstoffs entspricht; auch stimmen sie unter sich nicht genau. Da durch sehr sorgfältiges Auswaschen mit Wasser blosse mechanische Verunreinigung mit Platinchlorid ausgeschlossen war, so beruht dies ohne Zweifel auf einer geringen Neigung des Protamins, saure Salze zu bilden. Denn berechnet man aus obigen Analysen nach Abzug des Platinchlorids die Zusammensetzung der freien Base, so stimmen die Analysen wenigstens so weit überein, dass ein Gemenge mehrerer Basen wohl kaum anzunehmen ist, wofür auch im sonstigen Verhalten des Körpers keine Anhaltspunkte sich gefunden haben. Die Zahlen stimmen bei der eben genannten Berechnungsweise am besten mit der Formel:

$$C_9 H_{20} N_5 O_2 (OH)$$

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	43.72	—	43.00	—	44.14	43.92
H_{21}	8.50	—	—	—	8.68	8.52
N_5	28.34	28.33	28.16	27.72	28.48	—
O_3	19.44	—	—	—	—	—
	100.00.					

Die Menge des Protamins wurde durch Fällung mit Platinchlorid im Mittel zu 26.8 pCt. der trocknen Samenfäden bestimmt. Man kann also aus den Testikeln eines einzigen grösseren Rheinlachses circa 20—30 Grm. dieses Körpers erhalten. Derselbe tritt aber erst unmittelbar vor der Geschlechtsreife in der Drüse auf, sodass man bis in den October hinein vergeblich nach demselben suchen würde.

Basel, den 19. März 1874.

---

112. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die vor Kurzem von Hrn. Berthelot in den *Compt. rendus Vol.* 78 *p.* 99, 162 u. 205 veröffentlichte Untersuchung über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs hat Resultate geliefert, die so vollständig mit denjenigen übereinstimmen, welche ich vor 2 Jahren in diesen Berichten V, 172 als Resultate meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mitgetheilt habe, dass sie fast identisch sind. Ich begrüsse dieses Ereigniss mit Freude, denn es zeigt, dass auch auf dem schwierigen Gebiete der Thermochemie von verschiedenen Forschern gleiche Resultate erreicht werden können, wenn mit Genauigkeit gearbeitet wird; es mögen die benutzten Methoden gar sehr verschieden sein.

In der folgenden Tafel werde ich die in meiner citirten Abhandlung mitgetheilten Resultate mit denjenigen von Hrn. Berthelot jetzt veröffentlichten zusammenstellen.

No.	Reaction	Berthelot 1874	Thomsen 1872	
1	(NO, O) . . .	19400c	19568c	Gasförmiges Produkt
2	(N^2O^4, Aq) . .	15600	15505	N^2O^4 ist gasförmig
3	$(N^2O^4 Aq, Cl^2)$.	28660	28554	Wässerige Lösungen von N^2O^4 u. N^2O^3
4	$(N^2O^4 Aq, O)$.	18260	18300	
5	$(N^2O^3 Aq, O^2)$.	36400	36600	
6	(N^2O^2, O, Aq) .	36260	36340	Gasförmige Bestandtheile u. Wasser.
7	(N^2O^2, O^2, Aq) .	54400	54640	
8	(N^2O^2, O^3, Aq) .	72660	72940	

Ausser diesen Bestimmungen befindet sich in meiner Abhandlung der Werth $(N^2, O) = -18316$, den Hr. Berthelot adoptirt. Diese grosse Uebereinstimmung scheint ganz dem Verfasser entgangen zu sein, denn nur an einer Stelle (pag. 163) deutet er auf eine einzelne

Uebereinstimmung hin, meint aber zugleich, dass meine Untersuchung ungenau sei.

Ich werde nun durch Angabe der Seiten in der Abhandlung des französischen Gelehrten, wo sich die besprochenen Grössen befinden, ihr Dasein darlegen. Die Reaction 1 ist direct untersucht; der Werth befindet sich pag. 165 angegeben. Der Werth 2 ist ebenfalls eine directe Bestimmung und befindet sich pag. 207. Der Werth 3 resultirt folgendermassen: pag. 164 giebt Hr. Berthelot für die Reaction von flüssiger Untersalpetersäure $N^2 O^4$, gasförmigem Chlor und Wasser den Werth 35600°, ferner als Verdampfungswärme der Untersalpetersäure den Werth 8660° und für die Wärmetönung bei der Absorption der gasförmigen Untersalpetersäure durch Wasser pag. 207 den Werth 15600°; es wird demnach der Werth der Reaction 3 $(N^2 O^4 Aq, Cl^2) = 35600^c + 8660^c - 15600^c = 28660^c$.

Ebenfalls pag. 164 befindet sich der Werth

$$(N^2 O^4 \cdot Gas, O, Aq) = 33860^c;$$

wird von diesem die Absorptionswärme der gasförmigen Untersalpetersäure 15600 abgezogen, so resultirt der Werth der Reaction 4.

Den Werth der Reaction 5 hat Hr. Berthelot nach drei Methoden bestimmt, das Resultat befindet sich pag. 105.

Die Reaction 7 resultirt aus den Werthen der Reactionen 1 und 2, denn:

$$2 \,.\, 19400 + 15600 = 54400.$$

Die Reaction 8 berechnet sich aus der Summe der Reactionen 7 und 4, und schliesslich die Reaction 6 als Differenz von 8 und 5.

Die Versuche, welche Hr. Berthelot angestellt hat, sind nicht dieselben, welche ich zur Bestimmung derselben Reactionen durchgeführt hatte; wenn dennoch die Resultate eine so grosse Uebereinstimmung zeigen, darf diese wohl als entscheidender Beweis für die Genauigkeit der Resultate betrachtet werden.

Zur Berechnung der oben besprochenen acht Reactionen sind drei directe Bestimmungen hinlänglich; ich wählte die Reactionen 1, 2 und 3 (siehe meine citirte Abhandlung pag. 172). Hr. Berthelot hat aber fünf dieser Reactionen direct bestimmt, nämlich 1, 2, 3, 4 und 5, und bestätigt demnach die von mir aus meinen drei Beobachtungen für die Reactionen 4 und 5 berechneten Werthe. Für die Reaction 5 oder $(N^2 O^2, O, Aq)$ hat diese Bestätigung ein ganz besonderes Interesse. Aus meinen drei Beobachtungen berechnete ich l. c. pag. 174, dass die gasförmige Untersalpetersäure, wenn sie von einer grossen Wassermenge absorbirt wird, sich nicht in Salpetersäure und Stickoxyd umsetzt, weil diese Reaction zu Folge haben würde, dass folgende Relation zwischen meinen drei Beobachtungen stattfinden müsste:

$$(N^2 O^2, O^2) + (N^2 O^4, Aq) = 2\,(N^2 O^4 \cdot Aq, O),$$

was den Beobachtungen ganz widerspricht, indem die linke Seite der

Gleichung 54640c, die rechte 36600c wird. Ich schloss deshalb, dass die Zersetzung der Untersalpetersäure der Gleichung

$$2\,N^2\,O^4 + Aq = N^2\,O^5\,Aq + N^2\,O^3\,Aq$$

entspräche, d. h. es bilde sich Salpetersäure und salpetrige Säure. Unter dieser Voraussetzung berechnete ich den Werth der Reaction 6 zu 36340c. Die Differenz zwischen den Reactionen 8 und 6 wird demnach 36600c; aber eben diese Reaction ($N^2\,O^3\,Aq\,O^2$) hat Hr. Berthelot direct nach drei Methoden bestimmt und den Werth 36400c gefunden. Es bestätigt dieses demnach vollständig sowohl die Gültigkeit der angenommenen Zersetzung, als die Genauigkeit meiner Resultate. Hr. Berthelot hat diese interessante Berechnung ganz missverstanden, denn er spricht pag. 208: „*Cette réaction, connue depuis longtemps, a été contestée à tort par M. Thomsen, qui a confondu parfois le sens de ses symboles particuliers etc.*" Es scheint, als ob Hr. Berthelot kaum die besprochene Stelle durchgelesen hat.

Die Grösse der Reaction 4 oder ($N^2\,O^4\,Aq, O$) ist von Hrn. Berthelot sowohl durch Oxydation mittelst Chlor, als auch durch Oxydation mit Bariumhyperoxyd und Chlorwasserstoff bestimmt; ich habe die Oxydation mittelst Chlor und mittelst Uebermangansäure vollzogen; das Resultat ist nach Hrn. Berthelot 18260c, das meinige 18300c. Eine Zahl, die von zwei Experimentirenden nach drei Methoden mit einer solchen Uebereinstimmung bestimmt worden ist, darf wohl als genau betrachtet werden. Aus dieser Zahl mit den Werthen der Reactionen 1 und 2 resultirt die Reaction 8, d. h.:

$$8\ldots(N^2\,O^2, O^3, Aq) = \begin{cases} 72660^c & \text{Berthelot} \\ 72940 & \text{Thomsen.} \end{cases}$$

Hr. Berthelot bleibt aber nicht bei dieser Zahl stehen; er sucht durch einen neuen Versuch den Werth direct zu bestimmen. Stickoxyd wird in concentrirter Salpetersäure gelöst und mit einer Lösung von Bariumhyperoxyd in Chlorwasserstoffsäure oxydirt. Wer etwas mit thermochemischen Untersuchungen vertraut ist, muss gestehen, dass das Resultat dieses complicirten Processes nur höchst unsicher werden kann. Der Versuch giebt als Resultat 69400c, und Hr. Berthelot gesteht selber, dass die Zahl zu klein ausgefallen ist. Ferner sucht Hr. Berthelot die Reaction ($N^2\,O^2, O, Aq$) durch einen directen Versuch zu bestimmen. Es wird eine Lösung von Barythydrat mit Stickoxyd und Sauerstoff geschüttelt und die Wärme bestimmt. Es bildet sich dadurch Bariumnitrit und etwas Bariumnitrat, dessen Menge auf analytischem Wege bestimmt wird. Zwar ist die Menge des Nitrats nicht gross; da aber die ihr entsprechende Wärmetönung bedeutend ist, und da die quantitative Bestimmung des Nitrats neben dem Nitrit schwierig mit hinlänglicher Genauigkeit durchgeführt werden kann, muss das Resultat unsicher werden. Aus den drei Versuchen pag. 162 resultirt.

$$(N^2 O^2, O, Aq) = \left\{ \begin{array}{l} 36060^c \\ 34720 \\ 34600 \end{array} \right\} \text{Mittel } 35000^c \text{ Berthelot.}$$

Wird diese Reaction aber aus den Reactionen 5 und 8, von welchen die erste von Hrn. Berthelot nach drei Methoden, die letzte nach zwei Methoden bestimmt worden ist, hergeleitet, dann resultirt die Zahl der Reaction 6, welche mit der aus meinen Versuchen abgeleiteten völlig übereinstimmt, nämlich:

$$6 \ldots (N^2 O^2, O, Aq) = \left\{ \begin{array}{ll} 36260^c & \text{Berthelot} \\ 36340 & \text{Thomsen.} \end{array} \right.$$

Anstatt nun bei den als 6 und 8 besprochenen Werthen, über deren Genauigkeit kein Zweifel mehr sein kann, stehen zu bleiben, benutzte Hr. Berthelot die beiden ungenauen Werthe 69400^c und 35000^c zur Berechnung neuer Mittelzahlen und erhält für die Reaction 6 anstatt 36260^c nur 35000^c und für die Reaction 8 anstatt 72660^c nur 71400^c. Hätte Hr. Berthelot die völlige Uebereinstimmung seiner oben besprochenen Resultate mit den meinigen beobachtet, so würde er kaum die letztbesprochenen zwei höchst unsicheren Bestimmungen zur Berechnung neuer Mittelwerthe benutzt haben.

Der interessanteste Theil der besprochenen Arbeit ist die von Hrn. Berthelot gemachte Bestimmung der Bildungswärme des Stickoxyds, deren Grösse bisher unbekannt war. Aus der die Zersetzung des Ammoniumnitrits begleitenden Wärmeentwickelung berechnet Hr. Berthelot in bekannter Weise den Werth:

$$9 \ldots (N^2, O^3, Aq) = -51800^c,$$

d. h. die Bildungswärme der salpetrigen Säure in wässriger Lösung aus den Bestandtheilen: Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Wird von dieser Grösse der Werth der Reaction $(N^2 O^2, O, Aq)$ abgezogen, so resultirt der Werth (N^2, O^2), d. h. die Bildungswärme des Stickoxyds aus seinen Elementen. Anstatt nun für die Reaction $(N^2 O^2, O, Aq)$ den Werth 36260^c, der aus den zuverlässigsten Bestimmungen Berthelot's resultirt und mit dem aus meinen Untersuchungen abgeleiteten Werthe 36340^c völlig übereinstimmt, anzuwenden, benutzt er den oben besprochenen höchst unsicheren Werth 35000^c und gelangt dann zum Resultat $(N^2, O^2) = -86800^c$, und dieser Werth, der mit derselben Ungenauigkeit belastet ist, wie die Zahl 35000, beeinflusst dann die Werthe der Bildungswärme der übrigen Oxyde im gasförmigen Zustande. Unzweifelhaft muss bei der Berechnung der Reaction

$$(N^2, O^2) = (N^2, O^3, Aq) - (N^2 O^2, O, Aq)$$

für die letzte Reaction der Werth 36260^c benutzt werden, und es resultirt dann:

$$(N^2, O^2) = -88080^c;$$

dadurch wird die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs im gas- und dampfförmigen Zustande aus den Elementen:

$$\left.\begin{array}{l}(N^2, O^2) = -88060^c \\ (N^2, O^3) = -66060 \\ (N^2, O^4) = -49260 \\ (N^2, O^5) = -45200\end{array}\right\} \text{alle Produkte sind gasförmig.}$$

Die letzte Zahl bleibt dadurch unverändert, die beiden ersten werden um 1260° und die dritte um 660° stärker negativ, als sie von Hrn. Berthelot aus dem weniger genauen Werth ($N^2 O^2$, O, Aq) = 35000° berechnet sind.

Die grosse Uebereinstimmung in den Zahlenresultaten des Hrn. Berthelot mit den meinigen lässt vermuthen, dass auch die Schlüsse, welche ich aus meiner Untersuchung zog, sich als correct herausstellen werden. In diesen Berichten V, 181 machte ich Hrn. Berthelot den Vorwurf, dass die Grundlagen, auf welchen er die Zersetzungswärme der explodirenden Körper berechnete, so ungenau wären, dass seine Resultate ungültig sein müssten. Aus der Verbrennungswärme des Pulvers berechnete Hr. Berthelot die Bildungswärme des Stickoxyds (N, O) = + 6900°; ich machte darauf aufmerksam, dass diese Zahl durchaus falsch sein müsste; Hr. Berthelot hat jetzt selbst für diese Reaction —43400° gefunden. Auch meine übrigen Einwürfe sind völlig erwiesen, wie es aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Berthelot 1871	Thomsen 1872	Berthelot 1874
(N, O) . . .	+ 6900°	—	— 43400°
(NO, O) . . .	+ 3000	+ 19568°	+ 19400
($N^2 O^2$, O, Aq)	—13200	+ 36340	+ 36260

Meine Einwürfe haben sich demnach in vollstem Masse als berechtigt erwiesen.

Ferner zeigte ich, dass die Wärmephänomene bei den Reactionen der Stickstoffoxyde sich als Multipla einer gemeinschaftlichen Constanten herausstellen; später habe ich dasselbe Phänomen für viele andere Processe nachgewiesen. Hr. Berthelot betrachtet dieses durch zahlreiche Beispiele dargestellte Phänomen als eine „Illusion“ (l. c. pag. 168, Anm.). In der That ist aber:

	Berthelot	Thomsen
(N^2, O) . . .	—	— 18316°
$(N^2 O^4 Aq, O)$.	1 . 18260°	+ 1 . 18300
$(N^2 O^3 Aq, O^2)$.	2 . 18200	2 . 18300
$(N^2 O^2, O, Aq)$.	2 . 18130	2 . 18170
$(N^2 O^2, O^2, Aq)$	3 . 18130	3 . 18210
$(N^2 O^2, O^3, Aq)$	4 . 18170	4 . 18240.

Ich zweifle sehr daran, dass Hr. Berthelot, falls er dieses Phänomen entdeckt, es als eine „Illusion" bezeichnet hätte. So ist denn die Arbeit des Hrn. Berthelot über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs eine vollständige Bestätigung sowohl meiner Resultate, als der aus diesen gezogenen Folgerungen, — eine Thatsache, welche schwerlich Jemandem beim Durchlesen der Abhandlung Berthelot's als möglich erschienen ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1874.

---

113. F. Krafft: Ueber Thiobenzol und Thioanilin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor etwa drei Jahren haben Merz und Weith dargethan, dass der für so indifferent gehaltene Schwefel, in einigen Fällen wenigstens, analog den Elementen der Halogengruppe aggressiv wirkend auftreten könne. In ihrer schönen Arbeit über Thioanilin und Thiotoluidin zeigten sie, dass diese Körper durch directe Schwefelung aus dem Anilin und dem Toluidin entstehen. Sie betrachteten daher das Thioanilin als Anilin, worin Wasserstoff des Benzols durch Schwefel ersetzt wird. Man kann es aber auch ebenso gut als Thiobenzol auffassen, in welchem Wasserstoff durch die Amidogruppe vertreten ist. Ein Thiosubstitutionsprodukt des Benzols ist nun schon seit längerer Zeit in dem sogenannten Phenylsulfid bekannt. Deshalb lag der Gedanke nahe, man müsse aus dem Thioanilin durch Wegnahme der Amid-Reste zu einem mit Phenylsulfid identischen Thiobenzol gelangen können und andererseits auch im Stande sein, durch Einführung der Amidogruppe in das Phenylsulfid ein Diamidothiobenzol zu erhalten, welches mit dem Thioanilin entweder isomer oder identisch wäre. Mit Thioanilin und Phenylsulfid nach diesen Gesichtspunkten angestellte Versuche

haben nun, soweit sie bis jetzt verfolgt wurden, zu den erwarteten Resultaten geführt.

Thioanilin, nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren dargestellt und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt identificirt, liefert sowohl als freie Base, wie auch in seinen salzartigen Verbindungen mit salpetriger Säure oder Salpetrigsäureäther unter den geeigneten Bedingungen gut krystallisirte Diazoverbindungen. Dieselben sind von verhältnissmässiger Beständigkeit, zeigen aber im Allgemeinen das Verhalten der Diazokörper. Das durch Alkohol neben Aldehyd gebildete Zersetzungsprodukt ist ein in Wasser unlösliches, schweres Oel, welches nach dem Trockenen sofort sehr annähernd den Siedepunkt des Phenylsulfids zeigt. Es lässt sich durch wiederholtes Rectificiren reinigen, hat dann die Zusammensetzung des Phenylsulfids und ist wie dieses eine farblose, eigenthümlich riechende und bei 290° siedende Flüssigkeit.

Phenylsulfid wurde theilweise durch trockene Destillation des vom Phenylsulfhydrat sich herleitenden Bleisalzes, theilweise aus benzolsulfosaurem Natrium gewonnen. Die Zersetzung des letztern wird sehr erleichtert durch Anwendung eines von Spring kürzlich im hiesigen Laboratorium aufgefundenen Verfahrens, welches darin besteht, benzolsulfosaures Salz mit Phosphorpentasulfid zu behandeln. Um aus dem so erhaltenen Rohprodukt das Phenylsulfid darzustellen, setzte ich demselben frischreducirtes pulverförmiges Kupfer zu, wodurch sich das gelbrothe Oel unter starker Selbsterwärmung und Bildung von Schwefelkupfer entfärbt und dann schon nach zweimaliger Rectification fast reines Phenylsulfid liefert. Dieses wurde unter guter Abkühlung, um Oxydation möglichst zu vermeiden, allmählig in starke Salpetersäure eingetragen und der nach kurzer Zeit gebildete Nitrokörper reducirt. Aus der salzsauren Lösung des Reduktionsproduktes fiel sodann auf Zusatz von Natronlauge, je nach der stärkern oder schwächern Concentration der Ersteren, eine Base in dichten Flocken oder in feinen Nadeln. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, glänzenden Nadeln und scheint nach der Löslichkeit ihrer Salze und Schmelzpunkt mit dem bereits bekannten Thioanilin identisch zu sein.

Ich gedenke, in Kurzem ausführlicher über diese Reactionen zu berichten und dabei auch die Substitutionsprodukte des Thiobenzols, welche sich durch geeignete Zersetzungen aus dem Diazothiobenzol erhalten lassen, in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen.

---

114. E. Schultz-Sellack: Berichtigung.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nr. 17 dieser Berichte 1873 enthält S. 1302 einen Aufsatz von Hrn. Vogel „über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben," in welchem meine früheren Arbeiten citirt sind in solcher Weise, als ob dieselben durch die mitgetheilten Versuche von Hrn. Vogel widerlegt wären. Ich bedaure, dass Hr. Vogel keine Angabe darüber macht, ob das von ihm benutzte Spectrum wirklich rein gewesen, und ob in den Fällen, wo Empfindlichkeit constatirt ist für „Gelb" und „Roth," die betreffenden Frauenhofer'schen Linien deutlich photographirt wurden.

1) Hr. Vogel giebt an, dass eine empfindliche feuchte Bromsilber-Collodionschicht für Grün des Spectrums empfindlich ist, entgegen meiner Angabe, dass die Empfindlichkeit vom Violett aus sich noch nicht bis F erstreckt. Ich habe gezeigt (Pogg. Ann. Bd. 143, S. 161), dass eine sehr geringe Menge Jod, oder der Gebrauch eines gewöhnlichen Silberbades (welches etwas Jodsilber gelöst enthält) hinreicht, um das Bromsilber auch für Grün empfindlich zu machen; es ist mir daher wahrscheinlich, dass sich Hr. Vogel auf diese Weise getäuscht hat.

2) Hr. Vogel giebt an, dass trocknes Bromsilber empfindlich auch für Gelb ist. Ich habe bei früheren Versuchen mit trockenen empfindlichen Platten ein verschiedenes Verhalten nicht beobachtet, mit empfindlichen Platten von Bromjodsilber immer nur eine Empfindlichkeit bis wenig über die Frauenhofer'sche Linie E hinaus constatiren können. Ganz ebenso J. W. Draper bei seinen früheren Versuchen nach dem Verfahren von Daguerre.

3) Hr. Vogel giebt an, dass eine empfindliche Bromsilberplatte, welche Corallin enthält, photographisch empfindlich für Gelb und Roth ist. Dadurch glaubt Hr. Vogel meinen Satz widerlegt zu haben: „Die Silberhaloïdsalze (und wahrscheinlich alle lichtempfindlichen Stoffe) sind lichtempfindlich nur für die Farben, welche sie absorbiren."

Es ist wenigstens auffallend, dass Hr. Vogel zur Anwendung des Corallins, wie er selbst andeutet, dadurch bewogen wurde, dass er diesen meinen Satz annahm, Corallin absorbirt Gelb und Roth. Wenn nun Hr. Vogel findet, dass Bromsilberplatten, welche Corallin enthalten, gerade von den Farben afficirt werden, welche das Corallin absorbirt, so glaube ich daraus schliessen zu müssen, dass Corallin lichtempfindlich ist und, vom Lichte afficirt, auf Bromsilber zurückwirkt.

Es ist bekannt, dass die meisten Anilinfarben im Sonnenlicht verbleichen, also lichtempfindlich sind. J. Herschel hat schon vor 30 Jahren gezeigt, dass Pflanzenfarben durch die Farben des Spectrums gebleicht werden, welche sie absorbiren, und bekanntlich hat Herschel auch schon ultrarothe Frauenhofer'sche Linien auf diese Weise „photographirt."

Dass Hr. Vogel annimmt, Bromsilber werde lichtempfindlich für Gelb und Roth durch die „sensibilisirende" Gegenwart von Corallin, ist mir wissenschaftlich völlig unverständlich. Die sogenannten photographischen „Sensibilisatoren", Stoffe wie Albumin, Gummi, Tannin, Pflanzenextracte etc., haben, wie ich früher gezeigt habe (Pogg. Ann. Bd. 143, S. 171), eigenthümliche capillare Eigenschaften, welche ihre Wirkung erklären, die Hr. Vogel früher ausschliesslich in ihrer Eigenschaft begründet glaubte, Jod zu absorbiren.

Die neuen und sehr interessanten Thatsachen, welche Hr. Vogel beschreibt, widerlegen also keine von mir beschriebene positive Thatsachen oder Theorien; im Gegentheil bestätigen sie die Letzteren. Ich möchte übrigens daran erinnern, dass auch H. Draper (Phil. Mag. Debr. 1873) angiebt, das ganze sichtbare Spectrum und sogar das Ultraroth nach einem nicht bekannt gemachten Verfahren photographirt zu haben.

Universität Cordoba (Südamerika), am 25. Januar 1874.

---

115. A. Ladenburg: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

(Fortsetzung.)

(Fünfte Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Kiel.)

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

An eine frühere Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) anknüpfend, beschreibe ich heute zunächst die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Siliciumphenylchlorid. Die Reaktion wird in zugeschmolzenen Röhren durch längeres Erhitzen auf etwa 175° ausgeführt. Beim jeweiligen Oeffnen entweichen reichlich Gase; doch scheint im Wesentlichen die Zersetzung nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$2\,Si\,C_6\,H_5\,Cl_3 + 3\,Zn\,(C_2\,H_5)_2 = 2\,Si\,C_6\,H_5\,(C_2\,H_5)_3 + 3\,Zn\,Cl_2,$$

sodass auf 2 Moleküle des Chlorids 3 Moleküle Zinkäthyl angewendet werden. Der Röhreninhalt wurde langsam in Wasser gebracht, das Zinkoxyd in HCl gelöst und die Oelschicht zweckmässig nach Zusatz von Aether getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt.

---

[1]) Diese Berichte VI, 379.

Durch mehrmalige Destillation spaltet sich das Produkt in 3 Theile, von welchen der mittlere weitaus überwiegend ist.

Diesem gehört die Formel $Si(C_6H_5)(C_2H_5)_3$ und der Name Siliciumphenyltriäthyl zu. Es ist eine bei 230° siedende, farblose Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur dem Nelkenöl ähnlich riecht, in Wasser unlöslich, in Aether aber löslich ist. Sie verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure und hat ein spec. Gewicht von 0.9042 bei 0°.

Was die beiden andern Reaktionsprodukte betrifft, so habe ich sie beide nicht ganz rein erhalten können; doch glaube ich mit Bestimmtheit behaupten zu dürfen, dass der niedrig siedende Theil (147 — 152°) Siliciumäthyl war, der hochsiedende (310° etwa) Siliciumdiphenyldiäthyl $Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2$. Ueber die Entstehungsart dieser Verbindungen kann ich nur vermuthungsweise angeben, dass ich sie für Spaltungsprodukte des zuerst erwähnten Körpers halte:

$$2Si(C_6H_5)(C_2H_5)_3 = Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2 + Si(C_2H_5)_4.$$

Allerdings könnte man auch die Ansicht aufstellen, sie entstünden durch Einwirkung von Zinkäthyl auf die ihnen entsprechenden Chlorverbindungen. Doch halte ich dieselbe für unwahrscheinlich, denn ich habe niemals auch nur kleine Mengen eines höher, als Siliciumphenylchlorid siedenden Körpers bei der Darstellung des Letzteren erhalten und dann auch immer darauf geachtet, das Chlorsilicium möglichst durch Destillation zu entfernen.

Ich hatte das Siliciumphenyltriäthyl hauptsächlich dargestellt, um es in ein Nitroderivat überzuführen, was mir von Interesse schien. Allein trotz verschiedener Veränderungen in der Art der Einwirkung der Salpetersäure ist mir der Versuch nie gelungen. Ebensowenig ist mir die Darstellung einer Sulfosäure geglückt. In beiden Fällen scheint sich die Phenylgruppe abzuspalten.

Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann unter HBr-Entwicklung auf die Verbindung ein; doch entsteht auch hier neben der Substitution Spaltung; denn das passend gereinigte Produkt siedet theilweise niedriger, als Siliciumtriäthylphenyl. Genauer studirt habe ich übrigens diese Zersetzung nicht, da die Einwirkung des Chlors bessere Resultate versprach. Dieses zersetzt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter HCl- und mässiger Wärmeentwicklung. Der Chlorstrom darf, um Letztere nicht zu sehr zu steigern, nur langsam sein. Nach einiger Zeit wird unterbrochen, destillirt und die unter 250° siedenden Antheile von Neuem mit Chlor behandelt. Das Endprodukt wird wiederholt fraktionirt, zur Entfernung kleiner Mengen zurückbleibender HCl mit wenig Wasser und K_2CO_3 geschüttelt und von Neuem destillirt. So gelingt die Abscheidung einer zwischen 260° und 265° siedenden Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $SiC_{12}H_{19}Cl$ entspricht. Daneben aber erhält man auch

niedriger siedende Produkte, über deren Natur ich nichts Bestimmtes angeben kann.

Die Verbindung $Si C_{12} H_{19} Cl$ ist in Wasser unlöslich und wird durch dasselbe nicht zersetzt, sie hat ein spec. Gewicht von 1.0185 bei 0°, verbrennt mit russender, grüngesäumter Flamme unter Hinterlassung von $Si O_2$, sie besitzt einen sehr schwachen Geruch und ist sehr schwerflüssig. Durch Einwirkung von Kaliumacetat und Alkohol scheint sie selbst bei 250° kaum angegriffen zu werden; wenigstens ist es mir so nicht gelungen, sie in einen Essigäther zu verwandeln; allerdings war etwas K Cl entstanden. Es bleibt daher zweifelhaft, ob das Chlor 1 H-Atom des Phenyls oder des Aethyls vertritt.

II. Siliciumtolylverbindungen.

Das Quecksilbertolyl, welches ich zu der Darstellung dieser Körper benutzte, wurde nach der Methode von Otto und Dreher[1]) erhalten; doch kann ich deren Angaben nicht durchweg bestätigen. Dieselben benutzten das Gemisch der durch Einwirkung von Brom auf Toluol erhaltenen Monobromtoluole und behaupten dessenungeachtet, nur ein Quecksilbertolyl gefunden zu haben, das in rhombischen Tafeln krystallisire und bei 235° schmelze. Man erhält auch ein Quecksilbertolyl vom Schmelzpunkt 238°; dieses krystallisirt aber in kleinen verfilzten Nadeln; daneben entsteht ein zweites Quecksilbertolyl, das zunächst in tafelartigen Krystallen gewonnen wird und bei 107° schmilzt. Die Trennung der beiden isomeren Körper ist sehr einfach, da der letztere seiner etwas grösseren Löslichkeit und seiner geringeren Menge wegen in den Mutterlaugen des zur Krystallisation dienenden Kohlenwasserstoffs bleibt. Derselbe kann durch Umkrystallisiren in grossen, wasserhellen, das Licht stark brechenden, gut ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Professor Sadebeck, der die Güte hatte, dieselben zu messen, hat mir darüber eingehende Mittheilung gemacht, wovon ich hier nur das Folgende erwähne:

Die Form, welche aus der Figur ersichtlich wird, besteht aus einem triklinen Octaëder, das sich übrigens dem monoklinen nähert, und der Basis. Das Verhältniss der Axen $a : b : c = 0.5051 : 0.5302 : 1$. Die Neigungen der Axen zu einander sind: $a/b = 90° 29'$, $a/c = 90° 25'$ $b/c = 86° 59'$.

Nur von dem höher schmelzenden (Para) Quecksilberditolyl waren genügende Mengen erhalten worden, um dasselbe in Siliciumverbindungen überzuführen. Zu diesem Zweck wurden Chlorsilicium und Quecksilberditolyl im Verhältniss ihrer Molekulargewichte in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 320° erhitzt, der Röhreninhalt in einen

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 171.

Kolben gebracht, aus dem Sandbad destillirt und das so gewonnene Produkt mehrfach fraktionirt, namentlich um es von kleinen Mengen Quecksilbertolyl zu befreien. Man erhält eine zwischen 218° — 220° siedende, farblose Flüssigkeit von der Formel $Si C_7 H_7 Cl_3$, die mit leuchtender, russender, grüngesäumter Flamme brennt, schwächer, aber ähnlich, wie Chlorsilicium riecht, an der Luft raucht und in trocknem Aether unverändert löslich ist.

Diese Verbindung, für welche ich den Namen Siliciumtolylchlorid annehme, zersetzt sich mit Wasser nur langsam, aber sehr rasch, wenn dieses Ammoniak enthält. Dabei scheidet sich ein in Wasser unlöslicher Körper ab, der zweckmässig mit Aether aufgenommen wird und beim Verdunsten des Aethers zunächst als Oel hinterbleibt, das sich nach und nach in eine zähe Masse und schliesslich in einen festen, weissen, durchscheinenden, aber amorphen, harten, beim Zerreiben knirschenden Körper verwandelt. Die Umwandlung in Letzteren erfolgt rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Bei 100° getrocknet, giebt die Analyse der Verbindung Zahlen, die zwischen den von der Formel $Si C_7 H_7 O_2 H$ und $(Si C_7 H_7 O)_2 O$ verlangten liegen. Wird die Substanz bis 200° erhitzt, so erhält man genau der letzteren Formel entsprechende Resultate.

Die Silicotoluylsäure oder Tolylsiliconsäure ist in ihren Eigenschaften der homologen Silicobenzoësäure sehr ähnlich; sie löst sich leicht in Kali, namentlich wenn sie nicht vorher über 150° erhitzt worden war. Sie zersetzt sich beim Erhitzen schwer und hinterlässt beim Glühen koblereiche Kieselsäure, die nur durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten rein erhalten werden kann. Bemerkenswerth ist die leichte Löslichkeit in Aether und die Eigenschaft, bei etwa 150° unzersetzt zu schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 200° geht sie vollständig in das Anhydrid über, das bei dieser Temperatur fest ist und nicht mehr unzersetzt schmilzt.

Ich beabsichtige, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen, namentlich, um die Verbindung $Si (C_7 H_7) (C_2 H_5)_3$ darzustellen und deren Oxydationsprodukte zu studiren, unter welchen ich die Säure $C_6 H_4 (CO_2 H) Si (C_2 H_5)_3$ zu finden hoffe.

Kiel, März 1874.

116. Hermann Seyberth: Ueber Arsenmolybdänsäureverbindungen.

(6. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da über diese Verbindungen noch so wenig bekannt ist, so habe ich mich mit dem Studium dieser Körper in der letzten Zeit beschäftigt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Wenn man eine Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniaksalz längere Zeit zum Sieden erhitzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab, der aus kleinen Krystallen besteht und nach genügender Reinigung bei der Analyse Zahlen ergab, die auf die Formel

$$As_2 Mo_7 O_{29} H_6 (NH_3)_2 + 4H_2 O$$

stimmten. Die in heissem Wasser lösliche Verbindung liefert mit überschüssigem Silbernitrat einen hellgelben, mit Bariumsalzlösung und Bleisalzlösung weisse Niederschläge, deren Formeln nach der Analyse folgende sind:

$$As_2 Mo_7 O_{29} Ba_3 \text{ und } As_2 Mo_7 O_{29} Ag_6.$$

Die freie Säure habe ich auf zwei Wegen erhalten, sowohl durch directes Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure, als auch aus dem Ammoniaksalz mit Königswasser. Die Formel der ersten Säure ist der Analyse nach

$$As_2 Mo_7 O_{29} H_6 + 11H_2 O.$$

Bei der aus dem Ammoniaksalz dargestellten Säure habe ich bis jetzt nur constatirt, dass das Verhältniss von As zu Mo sich ebenfalls wie 2 : 7 ergiebt.

---

117. Hermann Seyberth: Ueber das Isäthionsäureamid.

(7. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Vorkommen und die Aehnlichkeit der Zersetzung zwischen der Taurocholsäure und Glycocholsäure lassen auf eine Aehnlichkeit der Constitution des Taurins und Glycocolls schliessen. Dies hat die Kolbe'sche Synthese auch bestätigt; dagegen müsste das Taurin nach der Strecker'schen Synthese das Amid der Isäthionsäure sein. Ich habe nun auf Veranlassung von Hrn. Prof. Ladenburg, zuerst mit Hrn. stud. Mommsen gemeinschaftlich, dann aber allein, die Strecker'sche Synthese zu wiederholen gesucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Das zu diesen Versuchen benutzte isäthionsaure Ammoniak schmolz um einige Grade höher, als es Strecker angiebt, nämlich bei 135 statt 130°. Dieses Salz wurde im Oelbad auf 210 bis 230° erhitzt und die Masse mehrere Tage bei hoher Temperatur ge-

halten. Es trat aber hierbei keine Veränderung ein, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugte. Die Masse war zwar etwas gebräunt worden, lieferte aber nach dem Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren wieder isäthionsaures Ammoniak. Hierauf liess ich die Temperatur der Salzmasse auf 230—240° steigen, worauf die Zersetzung begann, was ich an dem Aufschäumen erkannte. Das Erhitzen wurde ungefähr 8 Stunden fortgesetzt. Sodann wurde die Masse, die jetzt einen zähen Syrup bildete, in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, die wässerige Lösung eingedunstet und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen warzenförmigen Krystalle war auf 147° gestiegen; ausserdem waren dieselben fast unlöslich in Alkohol geworden, sodass man sie zu weiterer Reinigung mit demselben auskochen konnte. Diese Auskochungen wurden so lange fortgesetzt, bis der Schmelzpunkt constant bei 190—193° blieb; auch eine vollständige Umkrystallisation brachte darin keine Veränderung mehr hervor. Der Körper entwickelt bei Zusatz von Kalilauge Ammoniak, löst sich sehr leicht in Wasser, scheint sogar hygroscopisch zu sein.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet für $C_2H_7NSO_3$.
	I.	II.	
C	18.85	18.79	19.20
H	5.60	5.50	5.10
N	11.53	—	11.20
S	25.93	—	25.60.

Darnach hat der Körper die Formel $C_2H_7NSO_3$. Taurin kann er nicht sein, sowohl wegen seines Verhaltens gegen Kalilauge, als auch des Schmelzpunktes wegen. Er muss als das Amid der Isäthionsäure aufgefasst werden. Beim weiteren Erhitzen auf 250—260° wurde der Körper fast vollständig in eine kohlige Masse verwandelt.

---

118. F. Wibel: Ueber Guanovulit, ein neues Mineral in den Vogeleiern des Peru-Guanos.

(Mittheilungen aus dem Chem. Laboratorium zu Hamburg V.)

(Eingegangen am 23. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem rohen Peru-Guano finden sich bekanntlich neben manchen anderen Objecten auch bisweilen mehr oder minder wohl erhaltene Vogeleier der Gattungen *Aptenodytes*, *Pelecanus*, *Carbo* u. s. w. Eine eigenthümliche Concretion, welche mir von einem meiner Schüler, Hrn. C. Gottsche, gebracht und von demselben später als ein zerdrücktes

Fragment eines solchen Eies erkannt wurde, enthielt einen prachtig krystallinischen Körper, der mich sofort auf die Vermuthung führte, ein neues Mineral vor mir zu haben. Im Verlauf der Untersuchung bestätigte sich dies nicht nur vollkommen, sondern es ergab sich auch eine so merkwürdige chemische Constitution und Eigenschaft desselben, dass ich keinen Anstand nehme, auch an dieser Stelle eine Mittheilung darüber zu machen. Die ausführliche Darstellung wird an anderen Orten erfolgen.

Die Schale der Eier besteht aus Calciumcarbonat und sehr viel Phosphat und ist durch organische Substanzen stark braun gefärbt. Das Innere derselben — ausser an jenem Fragment ist dies auch bei anderen Exemplaren beobachtet — ist nun fast ganz und hauptsächlich mit jenem Mineral ausgefüllt, welches ich Guanovulit zu nennen vorschlage, und zwar dergestalt, dass die krystallinische Ablagerung von der Schale aus stattgefunden hat. Im Centrum des Ganzen ist daher bisweilen ein Hohlraum, bisweilen eine schwarze, offenbar organische Masse, die auch hie und da, immer aber in sehr kleinen Mengen, innerhalb des sonst homogenen Minerals erscheint.

Das schöne, gelblichweisse, seiden- bis atlasglänzende, blättrig-krystallinische Salz besitzt eine Härte = 2, ein spec. Gewicht bei 15^0 = 2.33 bis 2.65 und ist in Wasser mit Hinterlassung eines höchst geringen Rückstandes zu einer schwach gelblichen, salzig schmeckenden Flüssigkeit auflöslich; Aether, Alkohol, Terpentinöl lösen Nichts. Im Röhrchen erhitzt, entweichen H_2O, H_3N und dessen Salze, und zuletzt, nach vorübergehender Schwärzung, sehr viel H_2SO_4, indess der weisse, geschmolzene Rückstand bei schwächerem Erhitzen sauer, bei stärkerem neutral reagirt. Bei vorsichtigem Erwärmen im Luftbade ergiebt sich, dass bis 100^0 so gut wie Nichts verflüchtigt wird; bis 145^0 entsteht ein Verlust von 10.91 pCt., der zum kleinsten Theil aus H_4NCl, vorwiegend aus H_3N und H_2O zusammengesetzt ist; bei ca 190^0 beginnt die Schwärzung durch die Zersetzung der übrigens sehr kleinen Menge organischer Substanz; erst über dem Gebläse wurde der Rückstand zum Schmelzen und zur neutralen Reaction gebracht. Der Gesammtglühverlust nach vorherigem Behandeln mit Ammoncarbonat betrug 36.10 pCt.

Die qualitative Analyse wies nach: H_2O, H_3N, K_2O, H_2SO_4 in sehr grossen oder geringeren Mengen, Cl, organ. Substanzen, P_2O_5 in sehr unbedeutender Quantität, CaO und Na_2O in verschwindenden Spuren; MgO, CO_2, Oxalsäure, Harnsäure garnicht. Hervorzuheben ist, dass das Salz, wie seine Lösung in der Flamme die ausgesprochene Kaliumfärbung zeigen und der Natriumgehalt nur im Spectroskop erkennbar wird.

Die quantitative Analyse war insofern etwas weitläuftiger, als die Zerlegung des Glühverlustes in seine Bestandtheile (H_2O, H_3N;

organ. Substanzen und H_2SO_4) mehrere getrennte Bestimmungen erforderlich machte, um zur Erkenntniss der wahren Constitution zu gelangen. Als Mittel aus mehreren, mittelst verschiedener Methoden ausgeführten Versuchen ergiebt sich:

Auf das bei 100° getrocknete Salz:

Glühverlust im Gesammten		36.10
Davon H_2SO_4	= 24.08	
H_2O, H_3N und H_4NCl bis 145°	= 10.91	
	34.99	
Also organ. Substanzen		1.11
In Wasser Unlösliches		0.26
Chlor		0.58
Gesammt-Schwefelsäure (SO_3)		48.43
Kali (K_2O)		34.75
Ammoniak (H_3N)		3.46
Kalk, Phosphorsäure, Natron u. s. w.		1.33.

Mit Berücksichtigung der früher geschilderten Zersetzungen und nach richtiger Verrechnung des H_2O auf den nach Abzug des H_4NCl bleibenden Rest H_3N erhält man bei Ausschluss der Verunreinigungen folgende procentische Zusammensetzung:

Guanovulit bei 100° getrocknet.		Die Formel $\left.\begin{matrix}K_7\\(H_4N)_2\\H_3\end{matrix}\right\}(SO_4)_6+4aq$ verlangt:
H_2O	= 9.82	10.30
SO_3	= 49.60	50.01
K_2O	= 35.49	34.27
$(H_4N)_2O$	= 5.09	5.42

Die Richtigkeit der Formel erhellt u. A. auch daraus, dass der nach ihr berechnete Glühverlust = 36.56 pCt. (gegenüber dem gefundenen 36.10 pCt.) beträgt, und dass das Verhältniss der ihr zufolge beim Glühen verflüchtigten SO_3 zur Gesammt-SO_3 = 5 : 12 sein muss, während der Versuch 19.66 : 48.43 ergeben hat.

Sonach dürfte wohl ziemlich feststehen, dass dem Guanovulit die Formel zukommt:

$$\left.\begin{matrix}K_7\\(H_4N)_2\\H_3\end{matrix}\right\}(SO_4)_6+4aq, \text{ oder aufgelöst}$$

$$(H_4N)_2SO_4+2K_2SO_4+3KHSO_4+4aq,$$

und dass derselbe wirklich ein neues, eigenthümliches Mineralsalz darstellt. Von bekannten Körpern kommen ihm am Nächsten der Lecontit Taylor's = $(H_4N)_2SO_4+Na_2SO_4+4aq$ und der Guanapit Shepard's, eine Verbindung (oder Gemenge?) von Kalisulfat, Ammon-

sulfat, Ammonoxalat ohne Wasser, während die anderen von letzterem Forscher aus dem Guano beschriebenen Mineralsubstanzen ganz und gar abweichen.

Unser Guanovulit bietet nun gerade für den Chemiker eine Reihe interessanter Gesichtspunkte. Zunächst muss nämlich die Frage nach der Genesis desselben den merkwürdigen Widerspruch klarlegen, welcher zwischen seiner Constitution und der chemischen Zusammensetzung des Eiinhaltes herrscht. Ueberrascht schon, gegenüber der unbedeutenden Quantität vorhandenen Ammoniaks, die geringe Menge organischer Substanzen, so ist noch viel auffallender die fast vollständige Abwesenheit des Natriums, welches doch in ziemlicher Menge in der Masse des Eies existirt hat. Ebensowenig können die gewaltigen Mengen Schwefelsäure und Kali aus dem Schwefelgehalt der Albuminate, des Vitellins u. s. w. oder den Mineralbestandtheilen derselben erklärt werden, zumal wenn man erwägt, dass einige Eier vollständig mit dem Guanovulit ausgefüllt sind. Es muss also entschieden von Aussen eine Zufuhr stattgehabt haben; nur bleibt es hier wiederum sehr merkwürdig, dass dann nicht mehr Kalk, mehr Phosphorsäure u. s. w. im Innern erscheint.

Am leichtesten und besten dürfte sich all' dies' Auffällige wohl durch die Annahme einer eigenthümlichen Diffusionswirkung der Eischale und event. der früheren Eihäute erklären lassen, derzufolge die Natriumsalze und die bei der Fäulniss gebildeten Ammoniakverbindungen hinaus-, das Kali und die Schwefelsäure in irgend welcher Form hineindiffundirten, alle übrigen in dem umgebenden Guano befindlichen Substanzen aber zurückgehalten wurden.

Ein noch grösseres Interesse scheint mir aber endlich die Thatsache zu besitzen, dass wir in dem Guanovulit meines Wissens zum ersten Mal ein in grösseren Mengen gut erhaltenes, vortreffliches saures Salz der leichtlöslichsten Art als Mineral vor uns sehen. Der Misenit ($KHSO_4$) Scacchi's erscheint als ein so spärliches Zerzetzungsprodukt vulkanischer Eruptionsmassen, dass er keinen Vergleich mit unserer Substanz aushält, die ja überdies auch eine viel complicirtere Constitution besitzt. Es verknüpft sich hiemit aber auch eine fernere erwähnenswerthe Eigenschaft derselben, auf deren Erkennung ich natürlich erst geleitet werden konnte, nachdem mir die eigentliche Zersetzung klar war. Letzterer gemäss müsste man eine saure Reaction der wässrigen Lösung des Salzes erwarten. Bei der ursprünglichen, einfachen Prüfung war dieselbe indess nicht eingetreten; ein erneuter Versuch mit allen Cautelen gegen etwaige saure Luft zeigte, dass Lakmus-Papier und -Lösung bei längerem Stehen immer stärker geröthet wurden. Und als ein Ueberschuss von Lakmus-Lösung diese Röthung wieder verdeckt hatte, trat dieselbe beim Kochen in ausgezeichneter Weise ein, verschwand aber wiederum

vollständig beim Abkühlen. Wir verstehen diese Erscheinung sehr leicht beim Hinblick auf die Formel. In der Hitze zersetzt sich das Salz in die beiden neutralen Sulfate und das saure Kalisalz und bewirkt dadurch die intensive Röthung; beim Abkühlen entsteht wieder die ursprüngliche, nur sehr schwach sauer reagirende und daher den Lakmus-Ueberschuss nicht mehr tingirende Verbindung.

Diese Zersetzung ist nun auch auf anderem Wege von mir constatirt worden; bringt man die wässrige Lösung unter Erwärmen zur Krystallisation, so treten drei deutlich unterscheidbare Krystallkörper auf; verdunstet man bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich ein homogenes Salz ab. Dadurch ist auch das Krystallsystem des Guanovulits leicht als rhombisch erkannt worden.

Jedenfalls besitzen wir demnach in dem Verhalten des Guanovulits das Beispiel einer Dissociation eines Salzes in Lösung, wie es augenfälliger und schöner wohl kaum bekannt ist. Wenigstens ist mir keine andere Substanz gegenwärtig, die mit so einfachen Mitteln dieses Princip zur Anschauung brächte. Gerade mit Rücksicht hierauf suche ich augenblicklich das Salz künstlich herzustellen und werde nicht verfehlen, bei günstigem Resultate davon Mittheilung zu machen. Vorläufig musste ich mich mit diesen kurzen Andeutungen begnügen.

Hamburg, Chem. Laboratorium, März 1874.

---

119. C. Graebe: Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds.

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

Kekulé und Szuch haben bekanntlich gezeigt, dass die Bleiverbindung des Phenylsulfhydrats beim Erhitzen Schwefelphenyl neben Schwefelblei liefert:

$$(C_6 H_5 . S)_2 Pb = (C_6 H_5)_2 S + Pb S.$$

Das Verhalten von Phenolblei unter denselben Umständen war bisher nicht bekannt. Es erschienen hier von vornherein zwei Reactionen als wahrscheinlich. Erstens konnte das Zerfallen analog obiger Reaction verlaufen und Phenyläther entstehen:

$$(C_6 H_5 . O)_2 Pb = (C_6 H_5)_2 O + Pb O;$$

zweitens war es möglich, dass nicht Bleioxyd, sondern Blei zurückbleiben werde und an Stelle des Phenyläthers sich Diphenylenoxyd bilde:

$$(C_6 H_5 . O)_2 Pb = \left.\begin{matrix} C_6 H_4 \\ C_6 H_4 \end{matrix}\right\} O + Pb + H_2 O.$$

Da beide Verbindungen und vor Allem der Phenyläther schwierig in grösserer Menge zu gewinnen sind, so stellte ich in dieser Rich-

tung Versuche an. Bleioxyd und Phenol wurden direct in einer untubulirten Retorte erwärmt. Ich habe dieselbe in sehr verschiedenen Verhältnissen genommen, ohne einen wesentlichen Unterschied im Verlauf der Reaction zu beobachten. Vorläufig bin ich bei einem Theil Phenol und $1\frac{1}{2}$—2 Theilen Bleioxyd stehen geblieben.

Beim Erhitzen destillirt Phenol, während gleichzeitig Phenolblei entsteht, was an der Farbenänderung des Bleioxyds, welches hellgrau wird, zu beobachten ist. Bei stärkerem Erwärmen tritt Spaltung ein, der Retorteninhalt schäumt auf und färbt sich erst grau, dann dunkelviolett und schliesslich schwarz. Das röthlich gelbe Destillat lässt sich durch Natronlauge in einen in derselben unlöslichen, festen, mehr oder minder röthlich gefärbten Körper und Phenol trennen. Ersterer besteht der Hauptmenge nach aus Diphenylenoxyd. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol ist er leicht rein zu erhalten. Besser ist es, ihn zuerst der Destillation zu unterwerfen und das bis 300° Uebergehende für sich aufzufangen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liefert ihn mit all' den Eigenschaften, welche von dem von Lesimple entdeckten und von Hoffmeister in meinem Laboratorium als Diphenylenoxyd erkannten Körper angegeben sind. Den Siedepunkt, den Hoffmeister uncorrigirt bei 275° fand, habe ich bei einem Thermometer, dessen Quecksilbersäule sich ganz in Dampf befand, bei 287—288° beobachtet. Die Analyse entsprach der Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}O$. Obwohl der Siedepunkt für dieselbe und nicht für eine complicirte spricht, erschien es mir doch wünschenswerth, sie durch eine Dampfdichtebestimmung zu controliren. Im Schwefeldampf wurde dieselbe gleich 5.97 gefunden, während die Formel 5.82 verlangt [1]).

Neben dem Diphenylenoxyd entsteht in geringerer Menge ein in Nadeln krystallisirender, höher siedender und höher schmelzender Körper, dessen Untersuchung ich bis zum Sommersemester verschieben muss.

Die Ausbeute an beiden Körpern war bei meinen bisherigen Versuchen nicht mehr wie 4 pCt. des angewandten Phenols, von dem 80 bis 90 pCt. wieder gewonnen wurden. Es scheint dies daher zu rühren, dass sich aus Phenol und Blei hauptsächlich eine basische Verbindung bildet, die dann vielleicht nach folgender Gleichung zerfällt: $C_6H_5.O.PbOH = C_6H_5OH + PbO$.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit führe ich als Nachtrag zu einer kürzlich in diesen Berichten mitgetheilten Notiz an, dass die Dichte des Diphenylendisulfids der Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}S_2$ entspricht. Gefunden 7.74, berechnet 7.48.

Trotz der geringen Ausbeute halte ich diese neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds für die bequemste Methode der Gewinnung, da die Darstellung des Phosphorsäurephenyläthers umgangen wird. Ich beabsichtige dieselbe deshalb genauer auszuarbeiten.

Universitäts-Laboratorium, Königsberg, 16. März 1874.

---

120. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueber die Einwirkung von Bleioxyd auf Phenol bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 26. März.)

Die vorangehende Notiz des Hrn. Gräbe über die bei der Destillation des Phenolbleis entstehenden Produkte, welche uns derselbe gütigst mittheilte, veranlasst uns, auch unsererseits die Resultate, welche wir bei dem weiteren, noch nicht beendeten Studium der Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf organische Körper erhielten,[1]) soweit dieselben das Phenol betreffen, mitzutheilen.

Leitet man Phenol über mässig erhitztes Bleioxyd, so erhält man ein Destillat, das beim Behandeln mit Kali eine feste Substanz zurücklässt. Um dieselbe in grösseren Mengen zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermassen: der durch gelindes Erhitzen von Phenol mit der 5—6fachen Menge Bleioxyd erhaltene feste Körper wird in Retorten über freiem Feuer erhitzt; das Destillat ist eine rothe Flüssigkeit, der durch Fraktionirung das meiste Phenol entzogen wurde. Das oberhalb 190° Siedende bildet nach dem Behandeln mit Kali eine feste, harzige Masse, welche zur Reinigung wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgezogen wurde. Beim Erkalten erhält man dann ein Gemenge von farblosen Nadeln und Blättchen, welche man am besten durch Destillation mit Wasserdampf trennt, indem nur die Blättchen leicht mit den Wasserdämpfen flüchtig sind.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sind diese blättrigen Krystalle rein und zeigen alle Eigenschaften des von Hoffmeister[2]) durch Destillation des phosphorsauren Phenyläthers mit Kalk erhaltenen Diphenylenoxyds. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	85.86	85.71
H	4.99	4.77.

Das diphenylenoxydbisulfosaure Barium, nach Hoffmeister's Vorschrift dargestellt, enthielt 28.28 pCt., ber. 28.48 pCt. Ba.

---

[1]) Diese Berichte VI, S. 753.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 159, S. 211.

Die Reaction bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Phenol verläuft demgemäss so, dass unter Verlust von zwei H-Atomen zwei Phenolmoleküle zusammentreten, während nebenbei noch eine Wasserabspaltung stattfindet:

$$2\,C_6H_6O = C_{12}H_8O + H_2O + H_2.$$

Der neben dem Diphenylenoxyd in geringer Menge auftretende in Nadeln krystallisirende Körper ist in Alkalien unlöslich, während er sich in Benzol und in Alkohol leicht, in Benzin schwerer löst. Er schmilzt bei 173—174° Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	1.	2.	3.	4.
C	79.27	79.54	79.45	80.13
H	4.32	4.21	4.24	4.20.

Aus diesen Zahlen liesse sich eine Formel $C_{13}H_8O_2$, welche 79.59 pCt. C und 4.08 pCt. H verlangt, ableiten.

Ein bei 211—212° schmelzendes gebromtes Produkt, das man leicht durch Zusammenreiben der eben erwähnten Substanz mit Brom unter Wasser und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln erhält, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	1.	2.	$C_{13}H_6Br_2O_2$ verlangt:
C	43.67	—	44.07
H	1.99	—	1.69
Br	45.86	45.26	45.20.

Wir betrachten übrigens die Formel $C_{13}H_8O_2$ für das bei 173° schmelzende Produkt keineswegs als feststehend; nur die geringe Menge dieser Substanz, welche wir erhielten, hat uns bis jetzt verhindert, dieselbe näher zu untersuchen. Nach dieser Auffassung würde sie wohl einer Verunreinigung des käuflichen krystallisirten Phenols mit einem Kresol ihre Entstehung verdanken:

$$C_6H_6O + C_7H_8O = C_{13}H_8O_2 + H_6.$$

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde käufliches, ungefähr bei 190—200° siedendes Steinkohlentheerkreosot, das erheblichere Mengen Kresol enthält, in die Bleiverbindung übergeführt und diese destillirt. Die Ausbeute an dem gesuchten Körper war aber nicht viel grösser, als bei Anwendung von krystallisirtem Phenol. Wir müssen es nach diesen Resultaten vorläufig dahin gestellt sein lassen, welche Constitution diesem Körper zukommt.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

121. W. Petrieff: Ueber die Dibrom- und Dioxymalonsäuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung der Malonsäure beschäftigt. Ich wollte nicht eher die dabei erhaltenen Resultate mittheilen, bis die Untersuchung ganz vollendet wäre; da aber jetzt die Mittheilung von H. Franchimont[1]) erschien, so finde ich mich genöthigt, die bis jetzt von mir erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Es ist bekannt, dass die Gewinnung der bis jetzt fast garnicht untersuchten Tartronsäure nach der Methode von Dessaignes entweder garnicht oder zum wenigsten sehr schwer gelingt. Die Gewinnung dieser Säure aus der Mesoxalsäure, nach der Methode von Bauer, ist mehr oder weniger schwierig, da man kaum zu einer guten Ausbeute gelingen kann, weil man bei dieser Methode mit einer grossen Anzahl von Manipulationen zu thun hat, bis man zu der Tartronsäure gelangt. Durch Vermittelung von Bromsubstitutionsprodukten der Malonsäure konnte man hoffen, nach der Analogie mit Bernsteinsäure, zu der Oxymalonsäure, die die Zusammensetzung von Tartronsäure besitzt, und zu Dioxymalonsäure zu gelangen, wie man dies aus folgenden Gleichungen sieht:

$$1)\quad CHBr\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O = CH(HO)\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + BrH$$

$$2)\quad CBr_2\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + 2H_2O = C\left\{\begin{matrix}HO\\HO\\CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + 2BrH.$$

Das oben Auseinandergesetzte berücksichtigend, machte ich mich sofort an die Gewinnung der Malonsäure.

Da man nach der Methode von Dessaignes, der Oxydirung der Aepfelsäure, nur eine geringe Ausbeute an Malonsäure erhält, so wählte ich die Methode von Kolbe und Müller, welche darin besteht, dass man die Malonsäure aus der Cyanessigsäure bei der Einwirkung von Kalilauge erhält[2]).

---

[1]) Diese Berichte VII, 216.

[2]) Dabei wurde eine kleine Abweichung gemacht, die darin bestand, dass ich kein Bleisalz dargestellt habe, sondern das Produkt der Einwirkung von Kalilauge mit Schwefelsäure zersetzte. Die Schwefelsäure wurde so lange hinzugefügt, bis das erhaltene Produkt eine schwach saure Reaction erhielt. Darauf wurde es auf dem Wasserbade getrocknet, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und die Malonsäure durch Aether ausgezogen. Indem man diese Operation einigemal wiederholt, zieht man vollständig die Malonsäure aus. Es ist nicht vortheilhaft, die Malonsäure mit Alkohol auszuziehen, da dieselbe sehr leicht mit Alkohol Aether giebt.

Nach dieser Methode habe ich aus 450 Gr. Aethylmonochloracetal bis 250 Gr. gereinigter, bei 132° C. schmelzender Malonsäure und bis 50—60 Gr. öliger Flüssigkeit erhalten; die Letztere krystallisirt schwer und ist entweder Cyanessigsäure oder Glycolsäure; aber von der Bernsteinsäure, von welcher Franchimont spricht, fand ich dabei keine Spur.

Um das Bromprodukt zu erhalten, wirkte ich erst mit Brom auf die wässerige Lösung der Malonsäure ein. Die Reaction geht nur beim Erwärmen vor sich; dabei ist eine Ausscheidung einer kleinen Quantität Bromwasserstoffsäure und eines farblosen Gases in recht grosser Menge zu bemerken. Nach dem Verschwinden des zugesetzten Broms scheidet sich ein schweres, neutrales Oel aus. Die wässerige Lösung aber enthält etwas Bromprodukt, welches nach dem Verdampfen sich in weissen, nadelförmigen Krystallen abscheiden Die Analyse hat gezeigt, dass diese Krystalle die Bibrommalons .ure sind. Die ölartige Flüssigkeit aber wurde noch nicht untersucht. Auf die ätherische Lösung der Malonsäure wirkt Brom, wie es scheint, ähnlich, wie auf die wässerige Lösung, und der Unterschied besteht nur darin, dass hier die Wirkung viel energischer ist, sodass man die Flüssigkeit abkühlen muss.

Es wurden viel günstigere Resultate erhalten, als ich auf die Malonsäure mit einer Chloroformlösung des Broms einwirkte. Da sich die Malonsäure in Chloroform schwer auflöst, so geht die Reaction nicht sogleich vor sich, sondern erst nach einiger Zeit.

Ich nahm eine abgewogene Menge von Brom und Malonsäure, löste das Brom in 10—20mal grösserer Menge des Chloroforms und fügte auf einmal die abgewogene Menge der Malonsäure hinzu; die Mischung wurde geschüttelt und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach einer Stunde oder etwas früher fängt die Entwickelung des Bromwasserstoffs an. Ein Theil der Malonsäure löst sich dabei auf, und der andere schwimmt geschmolzen auf der Oberfläche; die Reaction geht während 2—3 Stunden vor sich, je nach den genommenen Mengen des Broms und der Malonsäure. Das Bromprodukt scheidet sich in Krystallen aus. Ich nahm gewöhnlich 5—15 Gr. Malonsäure und eine entsprechende Menge Brom. Wenn die Flüssigkeit farblos wird und die Ausscheidung des Bromwasserstoffs zu Ende ist, so filtrirt man das ausgeschiedene Bromprodukt ab, wäscht es mit Chloroform aus und stellt es unter die Glocke mit Schwefelsäure und Kalilauge. Lässt man es an der Luft trocknen, so zieht der sich ausscheidende Bromwasserstoff Feuchtigkeit an, in welcher das Bromprodukt zerfliesst und dann eine dickliche Masse vorstellt; diese Feuchtigkeit ist schwer durch Trocknen unter der Glocke über Schwefelsäure zu entziehen. Am besten ist, das mit Chloroform ausgewaschene Produkt der Reaction unter der Glocke mit Schwefel-

säure und Kalilauge stehen zu lassen. Das ausgetrocknete Produkt hält zwischen den Krystallen eine klebrige Substanz zurück; um es zu reinigen, löste ich das Bromprodukt in Aether auf; nachdem der Aether abgedampft ist, krystallisirt ein Theil des Bromprodukts, und der andere bleibt als eine dicke, syrupartige Substanz zurück. Diese Masse zerrieb ich mit Chloroform, welches die klebrige Substanz und theilweise auch das Bromprodukt auflöst. Der grösste Theil des Bromprodukts aber bleibt als eine durchsichtige, nadelförmige, krystallinische Masse zurück, vollkommen rein, die zur Analyse fertig ist. Die Chloroform-Auszüge aber wurden noch einmal verdampft, erkalten gelassen und wieder mit Chloroform bearbeitet. Auf solche Weise kann man den grössten Theil des Bromprodukts vollkommen rein erhalten.

Dieses Bromprodukt schmilzt bei 126—128° C.; bei höherer Temperatur aber fängt eine Zersetzung unter Entwickelung von Gas an; es löst sich sehr leicht in Alkohol, noch leichter in Aether auf und zerfliesst in den geringsten Quantitäten Wasser.

Dieses Bromprodukt ist die Bibrommalonsäure, was aus folgender Analyse erhellt:

0.754 Grm. der Substanz, erst über Schwefelsäure und nachher im Luftbade bei 100° C. getrocknet, gaben beim Erwärmen mit starker Salpetersäure und salpetersaurem Silber 1.081 Bromsilber, was 61.01 pCt. Brom entspricht und die Formel $C_3 H_2 Br_2 O_4$ (61.07 pCt.) fordert.

Diese Säure giebt gut krystallisirte Salze, welche noch nicht untersucht sind.

Das Ammoniaksalz erhält man durch Sättigen der Säure mit Ammoniak; dieses Salz löst sich leicht in Wasser auf und scheidet sich nur beim Verdampfen der ganzen Flüssigkeit aus und krystallisirt in durchsichtigen, langen, nadelförmigen Krystallen.

Das Silbersalz scheidet sich nach dem Hinzufügen des salpetersauren Silbers zu der wässerigen Lösung der Bibrommalonsäure oder ihrer löslichen Salze besser aus, als das Ammoniaksalz; es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Dieses Salz zersetzt sich beim Erwärmen mit einer Explosion, indem es Bromsilber zurückläßt.

Das Barytsalz löst sich leicht in Wasser auf.

Beim Erwärmen mit Wasser zersetzen sich alle Salze dieser Säure unter Ausscheidung des Brommetalls; die freie Säure aber zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Wenn man die Bibrommalonsäure mit Barythydrat sättigt und bis zum Kochen erwärmt, so wird die flüssige Lösung trübe, und es fällt eine weisse, krystallinische Masse — das Barytsalz der Säure — nieder, welche kein Brom enthält; die saure Reaction muss wieder mit Baryt aufgehoben werden; das wiederholt man solange, bis die

Lösung beim Kochen nicht mehr sauer reagirt. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt und gut von dem Brombarium ausgewaschen. Dieses Salz löst sich etwas in heissem Wasser auf, aus welchem es in kurzen, weissen Nadeln krystallisirt; es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auf, aus welchen es beim Neutralisiren wieder niederfällt. Die Schwefelsäure zersetzt es unter Ausscheidung von $BaSO_4$.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

I. 0.6736 Gr. des Salzes, bei 120° C. getrocknet, wurden in HCl aufgelöst und der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt; dabei wurden 0.5758 Gr. $BaSO_4$ erhalten.

II. 0.75 Gr. des Salzes unter denselben Bedingungen gaben 0.639 Gr. $BaSO_4$.

III. 0.483 Gr. der Substanz wurden zur Zersetzung der organischen Substanzen im Platintiegel geglüht, der kohlensaure Baryt in schwacher Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure gefällt; dabei sind 0.4134 Gr. $BaSO_4$ erhalten.

IV. 0.761 Gr. gaben beim Verbrennen mit chlorsaurem Bleioxyd 0.356 Gr. CO_2 und 0.081 Gr. H_2O.

V. 0.4518 Gr. der Substanz gaben beim Verbrennen unter denselben Bedingungen 0.215 Gr. CO_2 und 0.042 Gr. H^2O.

Die Zusammensetzung dieses Salzes steht nahe der des bioxymalonsauren Baryts: $C_3H_2BaO_6$:

Berechnet.	Gefunden.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C_3 — 13.28	—	—	—	12.75	12.98
H_2 — 0.75	—	—	—	1.18	1.03
Ba — 50.55	50.26	50.12	50.46	—	—
O_6					

Das Silbersalz stellt einen flockigen weissen Niederschlag dar, welcher in Säuren (Salpetersäure) und Alkalien (Ammoniak) löslich ist, theils auch in Wasser; beim Erwärmen zersetzt sich dieses Salz mit Explosion.

Das Calciumsalz stellt auch einen weissen, amorphen, flockigen Niederschlag dar; diese Salze sind noch nicht untersucht.

Wenn man das Barytsalz in HCl auflöst und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft, so zieht der Aether aus diesem Salze die Säure aus, welche gut krystallisirt; wenn aber in die Aetherlösung viel Chlorwasserstoffsäure übergegangen war, so krystallisirt die mittelst Aether ausgezogene Säure beim Verdampfen des Aethers nicht, sondern scheidet sich als eine dicke, syrupartige Flüssigkeit ab; beim Stehen dieser Flüssigkeit im luftleeren Raum fangen sich nach einiger Zeit die Krystalle auszuscheiden an; aber

dabei ist es doch schwierig, sie von syrupartiger Substanz abzuscheiden. Diese zwischen Löschpapier abgepressten und in Aether aufgelösten Krystalle scheiden sich beim Verdampfen des Letzteren in schönen, weissen Nadeln aus, die sich strahlenförmig gruppiren. Die Analyse dieser Säure ist noch nicht vollendet; aber sie ist ganz gewiss die Bioxymalonsäure. Sie ist sehr leicht in Weingeist, Aether und Wasser löslich und schmilzt bei 96°; bei der Erhöhung der Temperatur aber tritt scheinbar die Zersetzung ein unter Entwickelung von Gas. Beim Erkalten der Röhre, in welcher das Schmelzen vorgenommen war, krystallisirt die Substanz nicht mehr. Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, einen Weg zur Gewinnung von Monobrommalonsäure zu finden, sowie mit der Untersuchung der Bioxymalonsäure.

---

122. Henry E. Armstrong: Vermischte Mittheilungen aus dem Laboratorium der London Institution.

(Eingegangen am 26. März.)

I. Ueber die Darstellung der Haloïdderivate der Nitrophenolsulfonsäuren.

Nach den Beobachtungen der HH. Petersen und Baehr-Predari wird bekanntlich die Monosulfonsäure des festen Chlorphenols durch Einwirkung der Salpetersäure in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt; wie sie aber ausdrücklich bemerken, wurde die Bildung einer Chlornitrophenolsulfonsäure nie constatirt. Es kann aber die Entstehung des Dinitrochlorphenols aus der Chlorphenolsulfonsäure nur dann schrittweise verfolgt werden [1]), wenn wir zur Auffindung dieses Zwischengliedes — der Nitrochlorphenolsulfonsäure — gelangt sind; ich habe daher, gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost, die Einwirkung der Salpetersäure auf das chlorphenolsulfonsaure Kali der Prüfung unterzogen, da nach meiner Erfahrung zu erwarten stand, dass wohl auf diese Weise das Kalisalz der erwünschten Verbindung zu erhalten sei.

Zur Bereitung der Sulfonsäure wurde das Gemisch der zwei Monochlorphenole, welches durch Einwirkung des Chlors auf Phenol er-

---

[1]) Ich habe mich durch vorläufige Versuche überzeugt, dass es in manchen Fällen gelingen wird, aus den Haloïdnitrophenolsulfonsäuren das zu Grunde liegende Haloïdnitrophenol zu erhalten, und zwar durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren. Es ermuthigt mich diese Beobachtung, die Bildung der Dinitrochlorphenole aus den zwei isomeren Chlorphenolen vermittelst der Sulfonsäuren zu verfolgen, und zu diesem Ende beabsichtige ich, die Chlorphenolsulfonsäuren zu reduciren und die erhaltenen Phenolsulfonsäuren zu untersuchen, sodann auch womöglich die Nitrochlorphenole aus den Nitrochlorphenolsulfonsäuren abzuscheiden. Wohl ist es zu erwarten, dass auf diese Weise wichtige Fingerzeige zur Deutung der Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe erhalten werden.

halten wird, direkt benutzt. Hierzu setzten wir zuerst nur die Hälfte der theoretisch nöthigen Menge englischer Schwefelsäure; nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade wurde das Produkt in Wasser gegossen und das noch unangegriffene Chlorphenol, nachdem es von der wässerigen Lösung der Sulfonsäure getrennt worden war, nochmals mit Schwefelsäure zusammengebracht u. s. w. Bei der Untersuchung der zwei auf diese Weise erhaltenen Portionen Sulfonsäure zeigte sich bald das gewiss nicht uninteressante Resultat, dass das flüssige Chlorphenol hauptsächlich und zuerst von der Schwefelsäure angegriffen und in Sulfonsäure übergeführt sei. Durch fractionirte Krystallisation erhielten wir die Kalisalze der aus den zwei isomeren Chlorphenolen entstehenden Sulfonsäuren im Zustande der Reinheit, und aus beiden gelang es uns bald die entsprechenden Mononitrochlorphenolsulfosalze zu erhalten.

Es ist das aus dem von Petersen zuerst dargestellten chlorphenolsulfonsaurem Kali entstehende chlornitrophenolsulfonsaure Kali, $C_6H_2Cl.NO_2.OH.SO_3K$, eine in schwerlöslichen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung; dagegen bildet das Dikaliumsalz,

$$C_6H_2Cl.NO_2.OK.SO_3K,$$

leichtlösliche, lange, prachtvoll rothe Nadeln. Durch Salpetersäure wird dieses chlornitrophenolsulfonsaure Kali in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt.

Das aus dem flüssigen Chlorphenol entstehende chlornitrophenolsulfosaure Kali wird auch in Gestalt von schwerlöslichen gelben Nadeln erhalten; es stellt aber das Dikaliumsalz kleine, orangerothe, vierseitige Krystalle dar. Von Salpetersäure wird es in das bei 111° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt, und durch Einwirkung des Chlors wird es in das bei 121° schmelzende Dichlornitrophenol verwandelt.

Auch haben wir das rohe Bromphenol, welches unzweifelhaft ein Gemisch wenigstens zweier isomerer Verbindungen darstellt, mit Schwefelsäure behandelt; aus den Kalisalzen der erhaltenen Sulfonsäuren haben wir sodann durch Nitrirung die Kalisalze zweier isomeren Bromnitrophenolsulfonsäuren gewonnen.

Die vollständige Beschreibung unserer Versuche soll gegeben werden, sobald die vergleichende Untersuchung der verschiedenen Salze oben genannter Sulfonsäuren und ihrer Umwandlungsprodukte zu Ende geführt worden ist.

II. Bromphenol aus Bromanilin.

Die meisten der bisher dargestellten Phenolderivate sind bekanntlich aus dem Phenol selbst direkt erhalten worden, und es existiren verhältnissmässig wenige Uebergänge, welche zur endgültigen Feststellung der Constitution der Glieder dieser Körperklasse von Belang

sind. Um einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke zu liefern, habe ich die Untersuchung der aus den isomeren Brom- und Dibromanilinen erhaltenen Bromphenole begonnen. Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost habe ich Bromanilin aus Bromacetanilid nach der Griess'schen Methode in Bromphenol verwandelt; sodann wurde das Produkt, da uns nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, zur Charakterisirung nitrirt. Auf diese Weise erhielten wir ein bei 117° schmelzendes Bromdinitrophenol, welches sich mit dem aus α-Dinitrophenol und Brom dargestellten Brom-α-Dinitrophenol durchweg identisch zeigte.

Wir beschäftigen uns augenblicklich damit, grössere Quantitäten dieses Bromphenols darzustellen und hoffen, binnen Kurzem weitere Angaben über seine Eigenschaften machen zu können; auch werden wir zur Controlirung das Chloranilin untersuchen.

III. Ueber Steinkohlentheerkresol.

Schon im Juni vorigen Jahres habe ich der hiesigen chemischen Gesellschaft vorläufig über Versuche berichtet, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Field zur Entscheidung der Natur der im Steinkohlentheeröl enthaltenen Kresole unternommen hatte. Zu dem Ende wurde das Gemisch der Sulfonsäuren untersucht, welches entsteht, wenn man das rohe Kresol während mehrerer Stunden im Wasserbade erwärmt. Bis jetzt haben wir die Gegenwart nur zweier der drei bekannten Kresole konstatirt; das gänzliche Fehlen des dritten ist aber zur Zeit noch nicht bewiesen. Wir haben grosse Quantitäten der Kalisalze der Kresolsulfonsäuren im Zustande der Reinheit erhalten, und, was von einiger Wichtigkeit sein mag, es ist uns gelungen, durch Erhitzen dieser mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren die Kresole wieder auszuscheiden.

Ueber eine Anzahl Brom- und Nitroderivate, sowohl der Kresole, wie der Kresolsulfonsäuren des Steinkohlentheeröls wird in einer Abhandlung, welche der hiesigen chemischen Gesellschaft binnen Kurzem vorgelegt wird, berichtet. Es mag aber ferner erwähnt werden, dass das zur Zeit bekannte Trinitrokresol kein Derivat des Parakresols sei; es ist uns nämlich bis jetzt auf keine Weise gelungen, das aus Parakresolsulfonsäure erhaltene Dinitroparakresol weiter zu nitriren, wogegen sich das zweite Kresol des Steinkohlentheers mit Leichtigkeit in Trinitrokresol überführen lässt.

IV. Ueber die Einwirkung des ameisensauren Natrons auf benzoldisulfonsaures Kali.

Bekanntlich wird aus dem benzoldisulfonsauren Kali durch Destillation mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure gewonnen. Sehr wahrscheinlich ist aber dieses kein normaler Uebergang; aus

diesem Grunde schien es von besonderem Interesse zu sein, das Verhalten des benzoldisulfonsauren Kalis gegen ameisensaures Natron zu untersuchen.

Beim Schmelzen des Gemisches der zwei Salze entwickelte sich ein unerträglicher Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen. Zur Isolirung der möglichenfalls gebildeten Säure wurde die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, und, nachdem eine Zeitlang in einer offenen Porzellanschale gekocht worden war, mit Aether geschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers wurden aber nur Spuren eines Rückstandes zurückgelassen.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Schmelze mit Wasser behandelt, sodann Salzsäure hinzugefügt und, nachdem vollständig abgekühlt worden war, das Ungelöste abfiltrirt und mit Ammoniak ausgekocht. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung wurde auf Zusatz einer Säure eine ganz geringe Menge einer Säure gefällt, welche die Eigenschaften der Terephtalsäure besass.

Im Ganzen wurden circa 50 Gramm benzoldisulfonsaures Kali verarbeitet, und es ist somit aus diesen Versuchen zu schliessen, dass beim Schmelzen dieses Salzes mit ameisensaurem Natron keine schätzbare Menge einer Dicarbonsäure gebildet wird. Es kann aber immerhin sein, dass die richtigen Bedingungen zur Bildung dieser Säure von mir nicht getroffen worden sind.

V. Ueber Naphtylsulfide.

Um zu versuchen, ob vielleicht ein Schwefelcyannaphtyl zu erhalten sei, wurde ein Gemisch eines Moleküls trocknen Schwefelcyankaliums mit einem Molekül α-naphtalinsulfonsauren Kaliums destillirt. Man erhielt eine ziemlich bedeutende Menge eines übelriechenden Oeles, welches zur Entfernung noch anhängenden Naphtalins längere Zeit in einer Porzellanschale mit Wasser gekocht, sodann mehrmals aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die auf solche Weise gereinigte Verbindung bildet lange weisse Nadeln, welche bei circa 100° schmelzen; in Alkohol ist sie sehr schwer, aber in Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche einer Verbindung von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} S$$

entsprechen.

Aus β-naphtalinsulfonsaurem Kalium wurde auf ähnliche Weise ein in Schwefelkohlenstoff-Alkohol weit weniger lösliches Produkt, welches auch höher schmolz, erhalten. Es ist dieses wohl das isomere β-Naphtylsulfid.

Es wurden diese Versuche schon vor zwei Jahren ausgeführt; da es mir aber immer noch gänzlich an Zeit fehlt, die Untersuchung fortzusetzen, gebe ich diese Andeutungen, in der Hoffnung, dass sie vielleicht einem Anderen bei Gelegenheit von Versuchen über diesen Gegenstand von Nutzen sein mögen.

---

123. Th. Lettenmayer und C. Liebermann: Eigenthümliches Vorkommen von Huminsäure.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von Hrn. Oberförster Gottschick wurde uns gütigst ein Stück Buchenholz zur Untersuchung übergeben, dessen Oberfläche über mehrere Quadratzoll hin mit einer 1—2^{mm} dicken, schwarzen, glasglänzenden, spröden Harzschicht bedeckt war. Diese Substanz war aus einem faulenden Buchenholzstocke von der vermodernden Stelle aus in eine darunter befindliche Baumfalte abgelaufen, in der sie erhärtet und vor dem Einfluss der atmosphärischen Feuchtigkeit geschützt geblieben war.

Das schwarze Harz erwies sich als mit brauner Farbe selbst in kaltem Wasser leichtlöslich; die Lösung reagirte alkalisch. Auf Zusatz einer Mineralsäure fiel eine in Wasser sehr schwerlösliche organische Säure in rostfarbenen Flocken aus, welche auf dem Wasserbade zu einer glasartigen braunen Masse eintrockneten. Die Säure enthielt eine Spur Stickstoff, 53.6 pCt. C und 4.9 pCt. H; sie ist nach dem Trocknen nicht allein in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig unlöslich, sondern löst sich alsdann auch in Alkalien nur schwierig auf.

Das ursprüngliche lösliche Harz ist ein Salzgemisch, welches diese Säure an Ammoniak, Kali und Natron gebunden enthält; daneben fanden sich geringe Mengen Kalk und Spuren von Thonerde und Eisen.

Offenbar liegt hier ein eigenthümliches Auftreten der Alkalisalze der stickstofffreien Huminsäure vor, wie es ähnlich nach Gmelin's (Lehrb. Bd. VII, S. 1856) Angaben Klaproth[1]) und später Smithson[1]) an „alkalischen Geschwüren kranker Bäume, besonders der Ulmen“ wahrgenommen haben.

[1]) Die Originalabhandlungen haben wir uns nicht verschaffen können.

---

124. Louis Henry: Ueber die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen.

(Eingegangen am 16. März; verl. in d. Sitzung u. corrigirt von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe vor kurzem an die Akademie der Wissenschaften zu Brüssel eine Abhandlung geschickt, welche die Additionsprodukte der Allylverbindungen mit der unterchlorigen Säure betrifft[1]), deren Einführung in die organische Chemie wir Hrn. Carius verdanken. Ich brachte zur Kenntniss die Additionsprodukte von (HO)Cl

mit Allylalkohol C_3H_5OH
- Aethylallyläther $C_3H_5 \cdots (C_2H_5O)$
- Allylacetat $C_3H_5 \cdots (C_2H_3O_2)$
- Allylchlorid C_3H_5Cl
- Allylbromid C_3H_5Br.

Es resultirt aus diesem Studium:

1) dass die unterchlorige Säure sich mit den Allylverbindungen verbindet;

2) dass man an ein Molekül einer Allylverbindung ein Molekül unterchloriger Säure (OH)Cl fesseln kann, und

3) dass das Produkt dieser Reaction ein Chlorhydrin einer Glycerinverbindung $(C_3H_5)X(OH)Cl$ ist.

Diese Reaction, die ich für alle Allylverbindungen anwendbar erachte, ist nach meiner Ansicht ein unumstösslicher Beweis für die Formel

$$\begin{array}{c} CH_2X \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array},$$

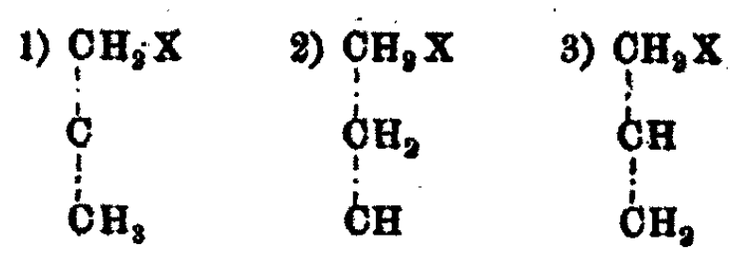
welche man heut zu Tage allgemein den Allylverbindungen zuertheilt.

Es ist zunächst sicher, dass die Allylverbindungen C_3H_5X primäre Alkoholderivate sind, die ein Glied CH_2X enthalten, und dass namentlich der Allylalkohol das Glied CH_2OH enthält. Die Umwandlung des Bibromallylalkohols $Br_2C_3H_5.OH$ in Bibrompropionsäure $Br_2C_3H_3O.OH$, eine Reaction, die Hr. Tollens neuerdings ausgeführt hat, beweist dieses. Die Allylderivate entsprechen also der Formel $C_2H_3 \cdots CH_2X$. Der Rest C_2H_3 ist es, welcher ihnen den Charakter nicht gesättigter, zweiwerthiger Verbindungen ertheilt. Welches ist die Struktur dieses Restes oder vielmehr, welches ist die des ganzen Allylradicales C_3H_5?

Drei Formeln sind möglich:

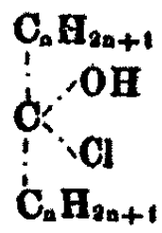
---

[1]) Vergleiche meine vorhergehende Notiz in diesen Berichten III, S. 851 und V, S. 449.

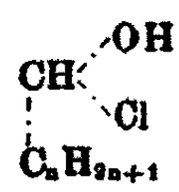


Ich weiss wohl, dass die Theorie der mehrfachen Kohlenstoffbindung Formel 1 und 2 sofort als unmöglich verwirft. Ich will aber jede theoretische Deduction bei Seite lassen, um mich ausschliesslich an Thatsachen zu halten. Da ich die vollständige Bindung von (OH)Cl an Allylverbindungen bewerkstelligt habe, erkläre ich die beiden Formeln 1 und 2 für unannehmbar.

Erinnern wir uns zunächst, dass das Monochlorhydrin der Acetone:

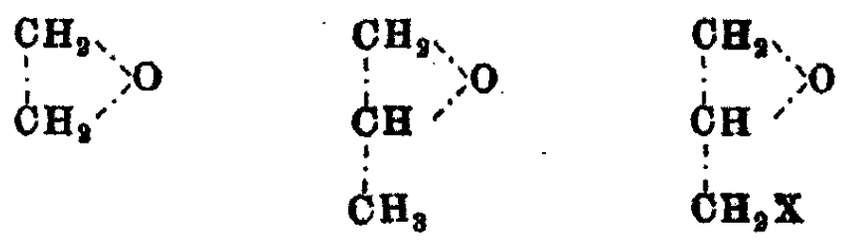


und der Aldehyde:



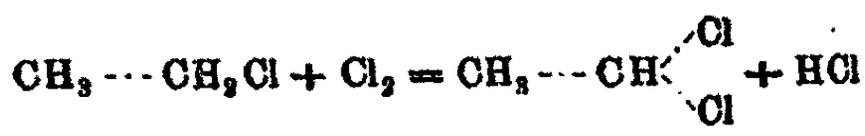
nicht existiren und ebensowenig existiren können, wie die entsprechenden Glycole oder Bihydroxyde.

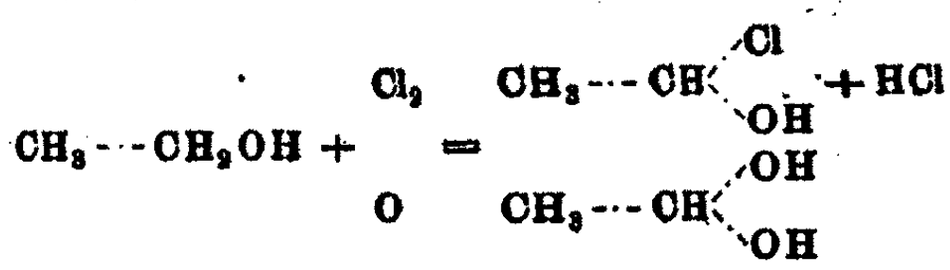
Im Gegensatze zu den Oxyden der eigentlichen Glycole $C_2H_{2n}O$, wie:



wo das Sauerstoffatom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, Produkte, die sich so energisch mit den Halogen-Wasserstoffsäuren, namentlich mit HCl, verbinden, verbinden sich die Acetone und Aldehyde nicht mit ihnen.

Diese Monochlorhydrine sind repräsentirt durch Acetone und Aldehyde, welche daraus durch Elimination von HCl entstehen. Auch geben die primären Alkohole, namentlich C_2H_5OH, und die secundären, namentlich C_3H_7OH, in Folge dieses Mechanismus unter Einwirkung von Chlor, wie unter Einwirkung von Sauerstoff selbst, einen Aldehyd und ein Aceton:





Wenn die Allylderivate der Formel

I. CH_2X oder der Formel II. CH_2X

C CH_2

CH_3 CH

entsprächen, so müssten sie hiernach unter Einwirkung von unterchloriger Säure (OH)Cl durch Elimination von HCl im ersten Falle ein substituirtes Aceton:

CH_2X

CO

CH_3

und im zweiten Falle einen substituirten Aldehyd der Propionsäure:

CH_2X

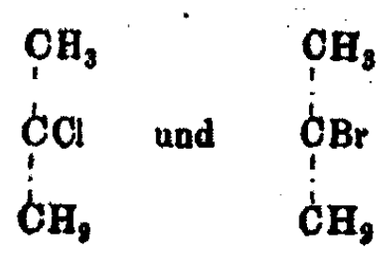
CH_2

CHO

liefern.

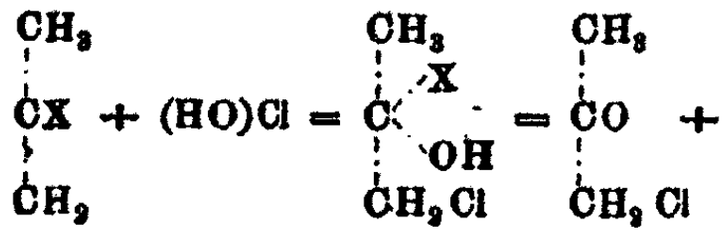
Dieses findet aber nicht statt; denn die unterchlorige Säure bildet ein Glycerinderivat. Diese Reaction ist nur möglich, wenn man die Formel 3 annimmt. Zu bemerken ist ausserdem, dass aus der leichten Umwandlung der nicht gesättigten Allylderivate in gesättigte Glycerinderivate durch Addition von Cl_2, Br_2, J Cl und (HO)Cl und aus der umgekehrten Umwandlung von Glycerinderivaten durch Elimination von X_2 in Allylderivate unmittelbar gefolgert werden kann, dass Identität des Radicals C_3H_5 in beiden Verbindungen statt hat. Es ist also nicht möglich, dem Radical C_3H_5 im Glycerin eine andere Struktur, als $CH_2 - CH - CH_2$ zu ertheilen.

Kommen wir einen Augenblick auf die unterchlorige Säure zurück. Es ist interessant, bei Gelegenheit ihrer Verbindung mit den Allylderivaten an die Einwirkung auf die isomeren Propylderivate zu erinnern. Diese Verbindungen, namentlich das Monochlorpropylen C_3H_5Cl und Monobrompropylen C_3H_5Br entsprechen ohne Zweifel den Formeln:

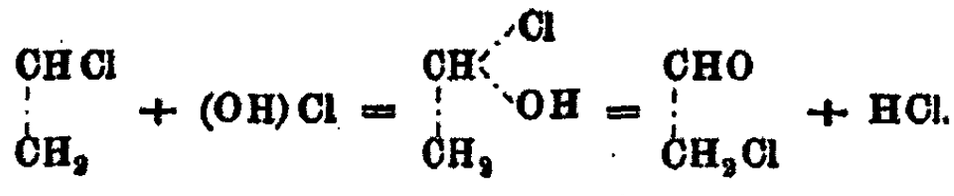


Während das Monochlor- und Monobromallyl je nachdem ein Dichlorhydrin oder Chlorobromhydrin von Glycerin geben, bilden das Monochlor- und Monobrompropylen beide, wie es Hr. Linnemann[1]) festgestellt hat, Monochloraceton $CH_3 \cdots CO \cdots CH_2Cl$.

Die Identität des erhaltenen Produktes mit dem Monochlor- und Monobrompropylen beweist, das das Chlor des Monochloracetons von der einwirkenden unterchlorigen Säure kommt. Nach mir und gemäss den Principien der Electrochemie ist das Chlor in dieser Reaction an das Kettenglied CH_2 und das Hydroxyl OH an C Cl oder Br gefesselt, indem es ein Monochlorhydrin oder Monobromhydrin vom Aceton giebt:



ein Produkt, welches sich in Monochloraceton und eine Halogensäure zerlegt. Die Bildung von Monochloraldehyd durch Einwirkung von Monochloracetylen auf (HO)Cl, eine Reaction, die Hr. Glinsky[2]) ausgeführt hat, vollzieht sich nach meiner Meinung durch einen analogen Mechanismus:



Welches auch die Verschiedenheit der Produkte, die aus der Einwirkung von (HO)Cl auf die Allylverbindungen oder ihre Isomere entstehen, sein mag, die Substitutionsderivate des Propylens zeigen eine tiefe Verschiedenheit in der Structur, eine Verschiedenheit, welche die Structurformeln gut ausdrücken, die man diesen Verbindungen zuertheilt.

Welches ist die Struktur der Glycerinderivate, die durch Addition von (HO)Cl zu den Allylverbindungen gebildet sind? Oder wo nehmen in dem Allylradical die Radicale (OH) und Cl Platz?

Zwei Arten von Verbindungen sind möglich, je nach der Stellung, die die Radicale (OH) und Cl in den Gruppen CH und CH_2 in dem Fragment C_3H_5 des Allylradicals einnehmen.

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 138, S. 122. (1866).
[2]) Zeitschrift für Chemie. III, S. 675, IV, S. 617 und VI, S. 667.

Die einen, primäre Alkohole, entsprechen der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2X \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

die anderen, secundäre Alkohole, entsprechen der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2X \\ | \\ CHOH. \\ | \\ CHCl \end{array}$$

Wenn man sich Rechenschaft giebt von dem, was mit dem Propylen $CH_3 - CH = CH_2$ vor sich geht, so ist es die zweite Formel, die man annehmen muss. Das Propylen giebt in der That nach Hrn. Markownikoff[1]), wenn es (HO)Cl fesselt, ein Monochlorhydrin, welches folgende Strukturformel: $CH_2Cl - CH(OH) - CH_3$ hat. Aber es ist zu bemerken, dass diese Reaction in gewisser Beziehung ausnahmsweise dasteht und nicht im Einklange mit anderen, welche die Verbindungen, die 3 Atome Kohlenstoff enthalten, eingehen. Nach der Regel, welche die Phänomene der Addition bestimmt, denen die kohlenwasserstoffhaltigen Gruppen C_nH_m, gebildet von einem Kettenglied, das ungleichmässig Wasserstoff enthält, unterworfen sind, müsste sich die Sache anders verhalten und ein Monochlorhydrin $CH_3 - CHCl - CH_2OH$ entstehen. In der That kettet sich allemal, wo ein Molekularsystem XX, gebildet von einfachen oder zusammengesetzten Radicalen verschiedener Natur und ungleicher Energie, sich an eine Kohlenwasserstoffgruppe C_nH_m lagert, das negativste Radical X an das wasserstoffärmere Kettenglied und das Radical X', welches weniger negativ, positiv oder relativ positiv ist, an das kohlenstoffhaltige Kettenglied, das am reichsten an Wasserstoff ist. Diese Regel, übereinstimmend mit den Principien der Electrochemie, findet zahlreiche Bestätigungen bei den Verbindungen, die drei Kohlenstoffatome enthalten.

Um diese Frage zu lösen, war es nöthig, sich auf einen directen Versuch zu stützen.

Keine Reaction hat mir geeigneter zur Nachweisung der Structur dieser Körper geschienen, als ihre Oxydation mit Salpetersäure. Ich habe deshalb das Allyldichlorhydrin $C_3H_5Cl + (OH)Cl$ dieser Behandlung unterworfen.

Wenn dieses Dichlorhydrin der Formel:

---

[1]) Annalen der Chemie etc. 153, S. 251.

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

entspricht, so wird es nach Art der secundären Alkohole ein zweifach gechlortes Aceton, symmetrisch dem $CH_2Cl---CO---CH_2Cl$, geben.

Wenn es im Gegentheil der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

entspricht, wird es nach Art der primären Alkohole eine Säure, die Bichlorpropionsäure, geben.

Diese letztere Hypothese bestätigt sich.

Ich habe dieses Dichlorhydrin mit Salpetersäure, wie es Hr. Tollens mit dem zweifach gebromten Allylalkohol $Br_2C_3H_5(OH)$ gemacht hat, oxydirt. In Bezug auf die Details dieser Operation verweise ich auf meine Originalabhandlung. Ich will bloss anführen, dass ich aus dem oxydirenden Gemische, nachdem ich es mit Wasser verdünnt hatte, die Bichlorpropionsäure mit Aether ausgezogen habe.

Die so erhaltene Säure entspricht ohne allen Zweifel der Formel $CH_2Cl---CHCl---COOH$.

Unmittelbar nach der Destillation ist die Bichlorpropionsäure eine farblose, dicke, zähe Flüssigkeit. Nach einiger Zeit wird sie eine krystallinische Masse, bestehend aus kleinen weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 50°. Sie siedet bei 210° C. unter einem Drucke von 762^{mm}; indem sie theilweise Zersetzung erleidet. Der Aether $(C_2H_5)C_3H_3Cl_2O_2$ siedet bei 150° C.[1])

Die Analyse ergab folgende Resultate:

$C_3H_4Cl_2O_2$.		Berechnet.	Gefunden.	
C_3	36	—	—	—
H_4	4	—	—	—
Cl_2	71	—	—	—
O_2	32	49.65 pCt.	49.42 pCt.	49.57 pCt.
	143			

[1]) Klimenko hat einen bichlorpropionsauren Aether beschrieben, der bei 160° siedet und durch Alkohol aus dem Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Brenztraubensäure gebildet wird. Er entspricht sicher der Formel $CO(C_2H_5O)---CCl_2---CH_3$, entsprechend der Brenztraubensäure $CH_3---CO---CO_2H$. Ich beabsichtige, durch Untersuchung der Additionsprodukte von $(OH)Cl$ und Acrylsäure die Constitution der Brenztraubensäure festzustellen.

Die Dampfdichte, im Anilindampf genommen, gab 4.63; verlangt 4.94. Diese Säure ist dieselbe, von der die Hrn. Werigo und Okulitsch[1]) und später die Hrn. Werigo und Werner[2]) den Aethyläther erhalten haben, indem sie von der Glycerinsäure ausgingen.

Die Bildung dieser Säure bestimmt ohne Zweifel die Construction des Allyldichlorhydrins; dieses ist identisch mit dem Dichlorallylalkohol $C_3H_5(OH)Cl_2$, wie es auch die Meinung von Hrn. Gegerfeldt ist, welcher sie noch durch andere Eigenschaften dieses Körpers bestätigt hat.

Hiernach hat der Analogie nach das Allylchlorobromhydrin $C_3H_5Br(HO)Cl$ folgende Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ \vdots \\ CHCl \\ \vdots \\ CH_2(OH) \end{array}$$

und das Allylmonochlorhydrin zur Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ \vdots \\ CHCl. \\ \vdots \\ CH_2OH \end{array}$$

Die Oxydation dieses Chlorobromhydrins würde eine Chlorobrompropionsäure $CH_2Br\cdots CHCl\cdots COOH$ geben, die zwischen der Bibrompropionsäure von Hrn. Tollens und der Bichlorpropionsäure, die ich so eben beschrieben habe, steht.

Was dieses Monochlorhydrin anbetrifft, so muss es von dem Glycerinmonochlorhydrin, welches direct erhalten ist, verschieden sein. Letzteres entspricht der Formel $CH_2Cl\cdots CH(OH)\cdots CH_2(OH)$. Die Natur ihrer Oxydationsprodukte wird die Verschiedenheit dieser isomeren Verbindungen feststellen lassen.

Ich hoffe später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ich habe kürzlich in einer vorläufigen Mittheilung[3]) die Existenz einer Verbindung des Diallyls mit $(OH)Cl$ kennen gelehrt:

Wie es der Allylcharakter dieses Kohlenwasserstoffs vorhersehen liess, entspricht diese Verbindung der Formel $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ oder:

$$\begin{array}{c} C_3H_5(OH)Cl \\ \vdots \\ C_3H_5(OH)Cl. \end{array}$$

---

[1]) Annalen der Chemie VI, 167, S. 49.
[2]) Annalen der Chemie VI, 170, S. 163.
[3]) Diese Berichte II, S. 279.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

$C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.		Berechnet.	Gefunden.	
C_6	72	—	—	—
H_{12}	12	—	—	—
O_2	32	—	—	—
Cl_2	71	37.96 pCt.	37.44 pCt.	37.87 pCt.
	187			

Dieses Diallyldichlorhydrin ist eine farblose, dike, zähe Flüssigkeit von frischem Geruche und pikantem Geschmacke. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist bei 7° C. gleich 1.4. Es lässt sich nicht destilliren.

Dieses Diallylchlorhydrin besteht aus zwei aneinander geschweissten Fragmenten $C_3H_5(OH)Cl$ des Glycerindichlorhydrins. Auch verhält es sich gegenüber den Reagentien, wie negative Chlorüre, Alkalien, Salpetersäure etc., gleich diesm.

Dieses Produkt wird mir gestatten, zahlreiche vieratomige Diallylderivate zu bereiten. Ich hoffe, den Diallylerythrit $\left.\begin{matrix}C_3H_5(OH)_2\\C_3H_5(OH)_2\end{matrix}\right|$ darzustellen.

Die Constitution des Diallyldichlorhydrins ist noch unbestimmt; es ist nicht möglich, diesem Dichlorhydrin eine Structurformel beizulegen. Immerhin ist es sicher, dass die Radicale (OH) und Cl an vier verschiedene Atome Kohlenstoff gebunden sind. Ich nehme mir vor, diesen Körper zu oxydiren, um, wenn er, wie es wahrscheinlich ist, die beiden Gruppen $CH_2(OH)$ enthält, die Bichloradipinsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_3ClOOH\\C_3H_3ClOOH\end{matrix}\right|$ zu erhalten.

Löwen, den 12. März 1874.

---

125. C. Wurster und U. Grubenmann: Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. V. Meyer.)

In seiner grossen Arbeit über Diazoverbindungen führt Griess an, dass er aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol[1]), welches aus Dinitrobenzol durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Brom entsteht, wiederum durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom ein flüssiges Dibrombenzol erhalten habe, ohne aber weitere Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers zu machen.

---

[1]) Jahresbericht 1867, S. 609.

Wie nun vor Kurzem nachgewiesen wurde, gehört das Dinitrobenzol mit grosser Wahrscheinlichkeit zur Meta-Reihe, und sollte, wenn diese Voraussetzung richtig ist, aus Dinitrobenzol das von V. Meyer und Stüber dargestellte flüssige Dibrombenzol entstehen, dessen Zusammenhang mit der Metabrombenzoësäure von Einem von uns nachgewiesen worden ist. Dies ist nun wirklich der Fall. Der von Griess nur als flüssiges Dibrombenzol bezeichnete Körper erwies sich bei Wiederholung der Arbeit als reines Metadibrombenzol.

Darstellung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols.

Dieser bisher nur aus Binitrobenzol mühsam zu erhaltende Körper ist von Einem von uns vor Kurzem [1]) aus dem bei 104°.5 schmelzenden Bromnitroamidobenzol mit Salpetrigäther erhalten worden. Auch das von Hübner durch Nitriren von Bromacetanilid und Eliminirung der Acetylgruppe erhaltene Bromnitroamidobenzol [2]) liefert, wie wir gefunden haben, das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol bei Eliminirung der Amidogruppe, und ist dieses Bromnitroamidobenzol daher als das beste Material zur Gewinnung des Körpers anzusehen.

400 Gramm Acetanilid wurden mittelst Bromwasser bromirt, das trockene Bromacetanilid in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure eingetragen, die klare Flüssigkeit in Wasser gegossen, das ausgeschiedene und filtrirte Bromnitroacetanilid mit der berechneten Menge wässerigen Natronhydrates in der Wärme zersetzt. Das beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende rohe Bromnitroanilin wurde abfiltrirt, getrocknet und mit Salpetrigäther behandelt, der Alkohol theilweise abdestillirt, das Produkt mit Wasser gefällt und das Bromnitrobenzol theils mit Wasser, besser mit überhitztem Wasserdampf, überdestillirt. Zur Reinigung des rohen Bromnitroamidobenzols verfährt man am besten nach der von V. Meyer und Wurster angegebenen Methode, nämlich Auskochen des Rohproduktes mit concentrirter Salzsäure, worin sehr viel Harz ungelöst zurückbleibt, und Fällen mit Wasser. Doch ist diese Reinigung zur Darstellung des Bromnitrobenzols nicht unbedingt nothwendig.

Das mit Wasserdampf überdestillirte Bromnitrobenzol wird durch Abpressen von gleichzeitig mit übergegangenen flüssigen, phenolartigen

---

[1]) Diese Berichte VI, S. 1542.

[2]) Theoretisch sollten die von Hübner und von V. Meyer u. Wurster dargestellten Bromnitroamidobenzole identisch sein. Ob der Unterschied der Schmelzpunkte des von Hübner erhaltenen (111°) und des von V. M. & W. erhaltenen (104°.5) bei weiterer Reinigung verschwindet, lassen wir dahingestellt; wir halten dies bei dem Hübner'schen Körper für wahrscheinlich, da Hübner in derselben Abhandlung auch den Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Phenylendiamins um einige Grade zu hoch, nämlich bei 102° — 103° liegend angiebt, während V. M. & W. scharf den richtigen von Griess, Salkowski, Zincke angegebenen Schmelzpunkt 99° fanden.

Körpern befreit. Das öfter abgepresste und einmal aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmilzt bei 55°; durch weiteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis 56°. Die Analyse desselben ergab:

Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases}$.		Gefunden.
Br	39.60 pCt.	39.34 pCt.

Erhalten wurden 90 gr. Bromnitrobenzol, die Ausbeute ist also, wie bei allen diesen Reactionen, bei weitem nicht die theoretische.

Die Reduction zu Bromanilin mit Zinn und Salzsäure geht äusserst ruhig vor sich; das in Salzsäure schwer lösliche, in schönen weissen Nadeln krystallisirende Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der abfiltrirten und eingedampften Lösung krystallisirt das salzsaure Bromanilin in schönen, weissen Blättern heraus; Kalilauge macht aus dem Salz die Base frei als gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Das Bromanilin war äusserst rein; es ging vom ersten bis letzten Tropfen bei 241.5° über; Anilin siedete unter denselben Umständen bei 180°. Dieser Körper war bisher bloss im flüssigen Zustande bekannt; beim Einbringen in eine Kältemischung erstarrt indessen das Bromanilin beim Kratzen mit einem Glasstabe zu einem harten Krystallkuchen, der aber schon bei Handwärme wieder schmilzt. Ein in den schmelzenden Körper eintauchendes Thermometer zeigt während der ganzen Dauer des Schmelzens unverändert + 16°. Ist dagegen das Bromanilin nicht absolut rein, so erstarrt es auch bei — 27° nicht. Das geschmolzene Bromanilin erstarrte wieder bei 0° zu einer strahlig krystallinischen Masse; doch ist die Eigenschaft des Wiedererstarrens natürlich ebenfalls nur dem absolut reinen Körper eigenthümlich.

Das salzsaure Bromanilin ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Analyse desselben ergab:

Berechnet für $C_6H_4BrNH_3Cl$.		Gefunden. I.	II.
Cl	17.02	16.6	17.05.

Das Platindoppelsalz, als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, ergab bei der Analyse:

Berechnet für $(C_6H_4BrNH_3Cl)_2PtCl_4$.		Gefunden. I.	II.
Pt	26.09	26.01	26.15.

Zur Ueberführung in ein Dibrombenzol wurde das Bromanilin mit Salpetersäure übergossen, salpetrige Säure, bis zur vollständigen Lösung, eingeleitet und verdünnte Schwefelsäure zugefügt; durch Brom-

wasser wurde ein Perbromid auffallenderweise ölförmig ausgefällt. Dasselbe erstarrte aber beim Stehen über Schwefelsäure und Kalkhydrat zu einer durch anhaftendes Brom braungefärbten Krystallmasse. Beim Uebergiessen des Perbromids mit ganz absolutem, heissem Alkohol trat eine sehr starke Gasentwickelung ein; die Zersetzung wurde durch Kochen vollendet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein braun gefärbtes, angenehm riechendes, schweres Oel aus. Dasselbe wurde mit Wasser überdestillirt, abgehoben, getrocknet und fractionirt.

Die ersten Tropfen gingen bei 200° über, das Hauptprodukt zwischen 214°—220°; auch durch öfteres Fractioniren wurde der Siedepunkt nicht ganz constant. Die Ausbeute an Dibrombenzol ist verhältnissmässig sehr gut; doch entstehen neben demselben höher siedende Produkte, wahrscheinlich Tribrombenzol. Die Analyse des von 214°—220° übergegangenen Produktes ergab:

Berechnet für $C_6H_4Br_2$.	Gefunden. I.	II.
67.75	67.3	67.4.

In eine Kältemischung von —27° gebracht, veränderte das Oel sein Aussehen nicht im Geringsten; auch beim Reiben mit einem scharfen Glasstabe fand weder Krystallisation, noch auch die geringste Trübung statt.

Concentrirte Salpetersäure (1.5) wirkt in der Kälte nicht auf das Dibrombenzol ein; erst beim Kochen wird dasselbe aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser fällt das Nitroprodukt sofort fest aus; beim Abpressen giebt dasselbe kaum bemerkbare Spuren flüssiger Körper an das Papier ab. Dieses Verhalten ist ganz charakteristisch für das von V. Meyer und Stüber beschriebene Metadibrombenzol. Das durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Nitroprodukt schmilzt bei 61°, wie V. M. u. St. es angegeben haben. Eine Brombestimmung des Nitroproduktes ergab:

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}Br_2\\NO_2\end{cases}$.	Gefunden.
56.94	56.4.

Zur weiteren Identificirung wurde das Nitroprodukt mit alkoholischem Ammoniak unter Druck behandelt. Es entstand, wie zu erwarten, das vor Kurzem von Einem von uns beschriebene bei 150° schmelzende Bromnitroamidobenzol, dessen Eigenschaften vollkommen mit dem aus Nitrometadibrombenzol entstandenen übereinstimmen.

Nach dem eben Angeführten ist an der Identität des aus Dinitrobenzol durch Ersetzung der beiden NO_2-Gruppen durch Brom entstehenden Dibrombenzols mit dem von V. Meyer und Stüber aus Dibromacetanilid erhaltenen Dibrombenzol nicht zu zweifeln. Da letz-

teres, wie Einer von uns vor Kurzem[1]) fand, bei der Ersetzung eines Broms durch Carboxyl nach der Methode von Wurtz Metabrombenzoësäure liefert, so ist durch diese Ueberführung ein Zusammenhang des Dinitrobenzols mit der Isophtalsäure hergestellt und also die Metastellung derselben von Neuem bestätigt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, März 1874.

---

126. W. Michler: Zur Kenntniss der Azoverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. V. Meyer.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und ich eine durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoësäure entstehende Säure beschrieben, welche durch Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Wasser, Chloroform, Benzol, Eisessig, Nitrobenzol), gänzlichen Mangel an Krystallisationsfähigkeit und tief schwarzbraune Farbe sich auszeichnete. Körper von derartigen Eigenschaften pflegen von den Chemikern als zur Untersuchung nicht geeignet bei Seite geschoben zu werden. Dies hat in den meisten Fällen unzweifelhaft seine volle Berechtigung; allein wir glaubten, dass, wenn es durch ausdauernde Untersuchungen gelänge, solche Substanzen möglichst vielseitig zu beleuchten, durch alle möglichen Prüfungen die Reinheit derselben nachzuweisen und sie endlich nicht nur von krystallisirten Substanzen abzuleiten, sondern sie auch in solche wiederum überzuführen, alsdann der Werth einer solchen, wenn auch mühsamen und wenig erquicklichen Arbeit darum kein geringerer sein würde, weil die untersuchten Substanzen nicht das sind, was man einen „schönen Körper" zu nennen pflegt; sondern wir hielten eine solche Arbeit, wenn es gelänge, ihre Schwierigkeiten zu überwinden, gerade deswegen für lohnend. Aus diesem Grunde habe ich, auf den Wunsch des Hrn. Prof. V. Meyer, die damals begonnene Untersuchung weiter fortgeführt und erlaube mir heut, über die gewonnenen Resultate zu berichten.

Biazoxybenzoësäure.

Den Eigenschaften der damals kurz beschriebenen Biazoxybenzoësäure habe ich kaum mehr etwas hinzuzufügen.

Sie bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das zu einer spröden, glänzenden, der Thierkohle gleichen Masse trocknet. Die damals aus den Analysen des Ag-, Zn-, Ba-Salzes abgeleitete Formel $C_6H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\N\\N\end{matrix}\right.\!>O$ habe ich auch durch die Analyse der freien Säure bestätigt, welche ergab:

[1]) Diese Berichte VI, S. 1486.

	Berechnet.	Gefunden.
C	51.25	51.39
H	2.44	2.71.

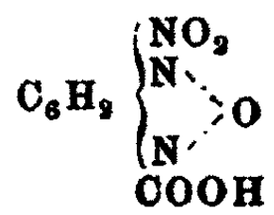
Die Biazoxybenzoësäure wird durch Kochen mit Natriumamalgam in alkalischer und auch in essigsaurer Lösung nicht merklich verändert; ebenso wenig wirken Schwefelammonium und ähnliche Reduktionsmittel auf dieselbe ein. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird sie reducirt, wie hernach besprochen werden soll.

Nitrobiazoxybenzoësäure.

Es schien wichtig, die durch die Analyse der Säure und ihrer Salze abgeleitete Formel durch die Darstellung von Substitutionsprodukten zu bestätigen. Dies gelang durch Nitrirung. In rauchender Salpetersäure löst sich trockene und gepulverte Biazoxybenzoësäure unter Erwärmung. Nachdem noch einige Zeit im Wasserbade digerirt, wurde mit Wasser versetzt, wodurch die Nitrosäure in rothbraunen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Flocken fiel. Dieselben wurden mit Wasser ausgewaschen und erwiesen sich als eine ebenfalls amorphe und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Dagegen löst sie sich in Alkalien leicht mit tiefbrauner Farbe auf und giebt alsdann Niederschläge, die den Salzen der Biazoxybenzoësäure genau gleichen. Bei dem Mangel an Krystallisationsfähigkeit schien auch hier der beste Weg zur Erkennung der Reinheit die fractionirte Fällung unlöslicher Salze. Da alle angewandten Metallsalze (mit Ausnahme der Alkalisalze) schwarze Niederschläge geben, die in Wasser unlöslich sind, so war die Auswahl hier nicht schwer; es wurde das Silbersalz gewählt, um sowohl die Formel, als auch die einheitliche Natur der Säure zu controliren. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak im Wasserbade vertrieben und die tiefbraune Flüssigkeit mit Silbernitrat in zwei Fraktionen gefällt. Die Analysen der erhaltenen schwarzen Niederschläge ergaben:

	I. Fraktion.	II. Fraktion.
Ag	34.23	34.18.

Diese gut übereinstimmenden Formeln führen zu der auch naturgemäss zu erwartenden Formel:



für die freie Säure. Dieselbe ist also ein Mononitroderivat der Biazoxybenzoësäure. Diese Formel verlangt für das Silbersalz:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
Ag	34.17	34.20.

Die übrigen Salze sind ebenfalls schwarze, amorphe Niederschläge.

Von Interesse ist die Indifferenz der Nitrosäure gegen Reductionsmittel. Dieselbe lässt sich nicht, wie doch sonst alle Nitrokörper, durch Wasserstoff reduciren; sie kann mit Zinn und rauchender Salzsäure stundenlang gekocht werden, ohne dass irgend eine bemerkbare Veränderung mit derselben vorgeht.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Biazoxybenzoësäure.

Kocht man Biazoxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, so wird sie farblos gelöst, indem sie sich in das Zinndoppelsalz der Diamidobenzoësäure verwandelt.

Die mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung gab schöne, lange Spiesse von salzsaurer Diamidobenzoësäure, welche dem bekannten, von Griess untersuchten, Körper glichen und die äusserst empfindliche von Griess entdeckte Reaction, in grosser Verdünnung sich mit salpetriger Säure intensiv gelb zu färben, auf's deutlichste zeigten. Die Diamidobenzoësäure wurde, um ihre Natur auch durch ein analytisches Resultat zu kennzeichnen, in das Silbersalz übergeführt und dies, bei 110° getrocknet, analysirt:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	41.70	42.05

Somit ist die schwarze und amorphe Biazoxybenzoësäure nach zwei Seiten hin mit krystallisirten und farblosen Substanzen verbunden, indem sie aus Binitrobenzoësäure durch Natriumamalgam entsteht und durch Zinn und Salzsäure in Diamidobenzoësäure übergeht. Sie bildet also nicht nur nach der Formel, sondern auch nach chemischen Reactionen ein Mittelglied zwischen diesen beiden Säuren:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NO_2\\COOH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}N\\N\\COOH\end{cases}\!\!>O \qquad C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\COOH\end{cases}$$

Isobiazoxybenzoësäure.

Genau in derselben Weise, wie auf die gewöhnliche Binitrobenzoësäure wirkt Natriumamalgam auch auf die ihr isomerere, bei 179° schmelzende Säure, welche durch Oxydation des Binitrotoluols entsteht. Man erhält, indem man genau auf die früher angegebene Weise verfährt, eine Säure, welche von der Biazoxybenzoësäure nicht zu unterscheiden ist, und über deren Eigenschaften ich daher Nichts weiter anzugeben habe. Auch mit den Metallsalzen (mit Ausnahme der

Alkalisalze) werden die gleichen schwarzen, unlöslichen Niederschläge erhalten. Die aus dem Ammoniaksalz durch Metallsalze gefällten schwarzen Niederschläge halten hartnäckig Ammoniaksalze zurück und werden daher nur rein erhalten, wenn man sie, nachdem sie mit heissem Wasser ausgewaschen sind, bei ca. 150° trocknet, nochmals mit Wasser auskocht und auswascht. Wir erwähnten früher, dass das Bariumsalz der Biazoxybenzoësäure die sonderbare Eigenschaft habe, dass nach dem Trocknen bei ca. 60° seine Partikelchen, wahrscheinlich durch Reibungselektricität, stundenlang umherhüpfen. Dieselbe höchst auffallende Erscheinung zeigt sich auch bei dem schwarzen Niederschlage, den Chlorbarium in der Lösung des Ammoniaksalzes der neuen Säure erzeugt.

Auch in diesem Falle musste ich mich, wegen gänzlichen Mangels irgend welcher krystallisirten Derivate, durch fraktionirte Fällung von der Einheitlichkeit meiner Säure überzeugen. Das aus dem Ammoniaksalz in 2 Fraktionen gefällte Ba-Salz ergab bei der Analyse Zahlen, die unter einander und mit der Theorie in genügender Uebereinstimmung stehen, um die Formel $C_6H_3\begin{cases}N\\N\\COOH\end{cases}>O$ auch für die neue Biazoxybenzoësäure zu rechtfertigen:

	Berechnet.	I. Fraction.	II. Fraction.
Ba	29.58	29.36	30.30.

Bei der gänzlichen Uebereinstimmung aller äusseren Eigenschaften der beiden Isomeren ist die Verschiedenheit des Verhaltens gegen Zinn und Salzsäure wichtig; während die zuerst beschriebene Säure leicht zu Diamidobenzoësäure reducirt wurde, wirkt Zinn und Salzsäure auf die Isobiazoxybenzoësäure selbst bei andauerndem Kochen garnicht ein.

Die Bildung schwarzer amorpher und dabei saurer Substanzen bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Binitroverbindungen, über welche sich übrigens schon frühere Beobachtungen erwähnt finden, scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein. Dinitrobenzol und Dinitrotoluol färben sich in alkoholischer Lösung mit alkoholischen Laugen oder mit Natriumamalgam sofort schwarz. Ich habe mich lange bemüht, die hierbei entstehenden Produkte aufzuklären; doch sind meine Bemühungen grossentheils vergeblich gewesen.

Löst man Binitrobenzol in Alkohol, trägt Natriumamalgam ein, solange noch Einwirkung stattfindet, und giesst in Wasser, so erhält man eine tief schwarzbraune Lösung und einen schwarzen Niederschlag. Letzteren habe ich wiederholt dargestellt, mit den üblichen Lösungsmitteln

ausgekocht und dann analysirt. Die Resultate waren indess ohne Uebereinstimmung. Etwas günstiger gestalteten sich die Verhältnisse bei der Untersuchung der erhaltenen alkalischen Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie einen Niederschlag ab, der die Eigenschaften einer Säure besitzt. Filtrirt und mit Wasser und anderen Lösungsmitteln ausgewaschen, bildet er wiederum ein völlig schwarzes, amorphes Pulver, das sich in Alkalien leicht löst, und dessen Ammoniaklösung mit den Metallsalzen schwarze Niederschläge giebt. Auch hier scheint ein, wenigstens der Hauptmenge nach, homogener Körper vorzuliegen; denn sowohl die Analyse der fractionirt gefällten Salze, als der in verschiedenen Operationen dargestellten freien Säure stimmten untereinander ziemlich gut überein, gaben indess keine einfachen Resultate. Die einfachste Formel, die sich noch mit den Analysen in Uebereinstimmung bringen liesse, ist $C_{30}H_{20}N_4O_9$, auf welche ich natürlich, da sie nur aus Analysen erschlossen, nicht aber durch Reactionen oder Derivate bestätigt wird, kein Gewicht legen kann:

		Gefunden.
C	61.7	61.25
H	3.4	2.5
N	9.8	9.7.

Für die obige Formel würden sich 62.06 C, 3.44 H und 9.65 N berechnen.

In Uebereinstimmung mit der verhältnissmässig geringen Menge Stickstoff steht es, dass während der Einwirkung des Natriumamalgams Ammoniak auftritt.

Trotz der unwahrscheinlichen Resultate und der unerquicklichen Natur des Produktes hätte ich die Untersuchung desselben weiter geführt, wenn ich es, wie die ihm äusserlich ja so ähnliche Biazoxybenzoësäure, wieder in einen krystallisirbaren Körper hätte überführen können. Allein dies ist mir nicht gelungen. Durch Zinn und Salzsäure wird er garnicht angegriffen, Salpetersäure verwandelt ihn in einen gelben amorphen Körper, und Natriumamalgam wirkt auf die kochende alkalische Lösung unter Ammmoniakentwickelung ein, ohne dabei untersuchbare Produkte zu liefern.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, März 1874.

127. Victor Meyer: Ueber die Aethylnitrolsäure [1]).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem theilte ich mit, dass beim Ansäuern einer Lösung von Kaliumnitrit und in Kali- oder Natronlauge gelöstem Nitroäther ein durch seine Krystallisationstendenz ausgezeichneter Körper von der Formel $C_2H_4N_2O_3$ entstehe, dessen Entstehung man durch folgende einfache Gleichung ausdrücken kann:

$$C_2H_5NO_2 + NO_2H = H_2O + C_2H_4N_2O_3.$$

Ueber die Constitution dieser Verbindung lässt sich a priori Bestimmtes kaum sagen; doch erschienen mir von Anfang 2 Formeln besonders einleuchtend, nach welchen die Substanz entweder ein Nitroso-Nitroäthan, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}\right.$ oder eine Verbindung $C_2H_4\begin{matrix}\cdots O\\ \cdots N\cdots O\cdots NO\end{matrix}$ wäre. Letztere Formel habe ich in meiner Publication als die wahrscheinlichere hingestellt. Ich habe seither eine Reihe von Versuchen über Bildung und Zersetzungen dieser Verbindung angestellt, um die Constitution derselben aufzuklären. Wenn diese Versuche auch zu einer ganz bestimmten Entscheidung nicht ausreichen, so haben sie doch so viel festgestellt, dass weder die eine, noch die andere der obigen Formeln die richtige ist, und haben einen Einblick in die Constitution wenigstens einiger Atomcomplexe der Aethylnitrolsäure ergeben.

Bildung der Aethylnitrolsäure.

Vermischt man alkalische Nitroäthanlösung und Kaliumnitrit, so findet direkt noch keine Vereinigung zu äthylnitrolsaurem Salze statt; vielmehr wirken beide Verbindungen $\left(KNO_2 \text{ und } C_2H_4\left\{\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right.\right)$ noch gar nicht auf einander ein, und die Bildung der Aethylnitrolsäure erfolgt erst, allerdings momentan, beim Ansäuern. Dies ist aus Folgendem ersichtlich: Die Alkalisalze der Aethylnitrolsäure sind roth gefärbt, sodass sich die Säure sogleich beim Versetzen mit irgend einem Alkali (Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Soda u. s. w.) intensiv roth färbt. Die Lösung von Kaliumnitrit und einem Nitroäthansalz ist aber farblos und bleibt dies auch auf Zusatz von Kali. Setzt man aber zu der Lösung einige Tropfen einer Säure, die nicht genügen, die alkalische Reaction der Lösung aufzuheben, so tritt sofort die intensiv rothe Färbung der äthylnitrolsauren Salze auf; fährt man mit dem Säurezusatz fort, so wird die Färbung intensiver und erhält sich so lange, bis die Flüssigkeit eben sauer wird, um dann augenblicklich zu verschwinden. Durch abwechselnden Zusatz von einem Alkali und

[1]) Achte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.

einer Säure lässt sich die Flüssigkeit nun beliebig oft wieder rothfärben und entfärben. Die farblos gewordene Lösung giebt dann an Aether Aethylnitrolsäure ab. Diese Erscheinungen lassen den Verlauf der Reaction deutlich verfolgen: Die farblose Mischung der Salze bildet auf Zusatz von wenig Säure Nitrolsäure, welche aber, da die Flüssigkeit noch alkalisch ist, ein rothes Salz bildet. Nach dem Ansäuern ist freie Nitrolsäure vorhanden, die Flüssigkeit muss also farblos sein.

Ich erwartete hiernach, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in Nitroäthan sich direkt Aethylnitrolsäure bilden werde; doch entsteht hierbei, gleichviel ob trockenes oder mit Wasser überschichtetetes Nitroäthan angewandt wird, keine Spur derselben. Fügt man zu der durch absorbirte salpetrige Säure grünen Lösung jetzt Kalilauge, so wird sie sogleich roth und giebt, angesäuert und mit Aether geschüttelt, sofort Krystalle von Aethylnitrolsäure.

Es ist also zur Bildung der Aethylnitrolsäure, obwohl dieselbe erst beim Ansäuern erfolgt, ein Salz der salpetrigen Säure unbedingt erforderlich, da die freie Säure allein nicht einwirkt. Dies lässt sich vielleicht durch die verschiedene Constitution der freien salpetrigen Säure und ihrer Salze erklären. Die freie salpetrige Säure, resp. ihr Anhydrid, hat wohl jedenfalls die Formel $O\begin{cases}NO\\NO\end{cases}$ (also das entsprechende Hydrat $N\begin{cases}\equiv O\\-O-H\end{cases}$), da bei seiner Einwirkung auf Alkohol $C_2H_5 - O - NO$ und nicht $C_2H_5 - N\equiv O_2$ entsteht, während in dem salpetrigsauren Kali höchst wahrscheinlich Atomcomplexe von der Formel $N\begin{cases}\equiv O_2\\-K\end{cases}$ vorhanden sind (dies folgt aus der von Kolbe beobachteten Bildung eines wahren Nitrokörpers, des Nitromethans, aus salpetrigsaurem Kali). Möglicherweise ist nun zur Bildung der Aethylnitrolsäure die dem $K - N\equiv O_2$ entsprechende Modification der salpetrigen Säure $H - N\equiv O_2$ erforderlich, welche, wenn auch nur für den Entstehungsmoment, aus den Salzen der salpetrigen Säure, nicht aber aus gewöhnlichem Salpetrigsäureanhydrid (aus As_2O_3 und HNO_3) erhalten werden kann, da dies der anderen Modification $O\equiv N - OH$ entspricht.

Darstellung der Aethylnitrolsäure.

Zum Zwecke der folgenden Versuche wurden, in kleineren und grösseren Portionen, beträchtliche Mengen Aethylnitrolsäure dargestellt. Ich habe daher Versuche über die zweckmässigste Bereitungsweise, namentlich über die Verhältnisse, in denen die Ingredientien anzuwenden sind, angestellt, die ergaben, dass man die 3 Körper $C_2H_5NO_2$, KOH und KNO_2 gerade in der theoretischen Menge, also je 1 Mol.,

anwendet und nur vom Kaliumnitrit, wegen der Verunreinigungen, die das käufliche Salz enthält, einen kleinen Ueberschuss anwendet. Man löst also Nitroäthan in der äquivalenten Menge starker wässriger Kalilauge (unter Abkühlung), fügt ein wenig mehr als 1 Mol. käufliches Kaliumnitrit, in wässriger Lösung, hinzu, setzt unter Abkühlung langsam verdünnte Schwefelsäure zu, bis die beim ersten Säurezusatz eintretende blutrothe Färbung verschwunden ist, und erschöpft die farblose saure Flüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit circa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Aether. Man hat so eine sehr verdünnte ätherische Lösung, welche ausser Aethylnitrolsäure auch noch einen Theil der bei der Reaction gebildeten Essigsäure enthält. Da man, wegen der leichten Zersetzbarkeit der Aethylnitrolsäure, den Aether nicht durch Destillation entfernen kann, so würde man, wollte man die Lösung freiwillig verdunsten lassen, einen grossen Verlust an Aether erleiden; doch kann man, unter Benutzung der sauren Eigenschaften der Aethylnitrolsäure, den Verlust an Aether sehr reduciren; schüttelt man nämlich die ätherische Lösung mit einigen Cubikcentimetern nicht zu starker Kalilauge, so wird die Substanz dem Aether vollständig entzogen, indem die Kalilauge die tief rothe Farbe der äthylnitrolsauren Salze annimmt. Der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigten kalischen Lösung wird dann, da sie nur ein im Verhältniss zur ursprünglichen Flüssigkeit sehr kleines Volumen besitzt, die Aethylnitrolsäure durch Ausschütteln mit viel weniger Aether (am besten wieder 3 Mal) vollständig entzogen. Man lässt den Aether in flachen Schalen verdunsten, lässt die Krystalle zur Entfernung des Wassers und eines Theils der Essigsäure einen Tag über Schwefelsäure liegen, presst sie ab und krystallisirt sie aus warmen Wasser um. Die Ausbeute ist keineswegs die theoretische, da nicht wenig Essigsäure entsteht. Aus 5 Gr. Nitroäthan erhält man 3.4 Gr. Säure, während beim Arbeiten im grösserem Maassstabe, z. B. aus 50 Gr. Nitroäthan, nur 20.8 Gr. Säure erhalten wurden. Vermehrung des Kaliumnitrits verändert die Ausbeute nicht.

Es sei hier bemerkt, dass auch reiner, von Nitrit freier Salpeter, mit alkalischer Nitroäthanlösung vermischt, auf Zusatz einer Säure etwas Aethylnitrolsäure giebt. Offenbar geht ein Theil der Salpetersäure, indem sie oxydirend einwirkt, in Salpetrigsäure über, und diese veranlasst die Entstehung der Aethylnitrolsäure. Wirklich lässt sich nach stattgehabter Reaction in der Flüssigkeit etwas salpetrige Säure nachweisen.

Salze der Aethylnitrolsäure.

Von wässrigen oder alkoholischen Lösungen der Alkalien wird Aethylnitrolsäure, wie erwähnt, intensiv roth gelöst und aus der rothen Lösung durch Säuren wieder freigemacht. Leider ist es un-

möglich, die Salze rein darzustellen. Die K-, Na-, Ba-, NH_4-Salze sind auch im Alkohol löslich, und von überschüssiger Base nicht zu befreien. Auch wenn man einen Ueberschuss der Säure anwendet, z. B. überschüssige Aethylnitrolsäure in weniger, als zur Bindung erforderlicher Menge kohlensauren Kalis löst, und die überschüssige Säure durch Aether entfernt, erhält man kein neutrales Salz, sondern eine ganz unerquickliche rothe Schmiere, in der noch viel unverändertes Kaliumcarbonat vorhanden ist. Die Lösung der Säure in Ammoniak trocknet zu einer amorphen, nach Essigsäure riechenden, zähen Masse ein. Zur Bildung von Salzen der Säure ist die Anwesenheit von Wasser Bedingung. In völlig trocknem ätherischen Ammoniak löst sich die Aethylnitrolsäure, wie in reinem Aether farblos, auf Zusatz einer Spur Wasser wird die Lösung sogleich intensiv roth. Dies Verhalten erinnert an das von Säureanhydriden.

Auch durch Titriren lässt sich die Basicität der Nitrolsäure nicht bestimmen, da sie sich mit der kleinsten Menge Alkali sofort roth färbt. Diese Rothfärbung ist so empfindlich, dass man die Aethylnitrolsäure, wäre sie weniger kostbar, sehr gut als Indicator beim Titriren anwenden könnte, wie ich dies sehr häufig gethan habe. Die Reaction ist der des Lacmus vorzuziehen, da keine Uebergangsfarben auftreten können, sondern die rothe alkalische Lösung im Moment, wo die Alkalinität abgestumpft ist, sofort und ganz plötzlich farblos wird. Durch Zusatz eines Tropfens Alkali wird sie wieder roth, durch einen Tropfen Säure wieder entfärbt. In vielen Versuchen erforderten 10 C.C. durch ein wenig Aethylnitrolsäure roth gefärbte Normalalkalilauge genau 10 C.C. Normalsäure zur Entfärbung.

In der Hoffnung, analytische Resultate erhalten zu können, wandte ich mich zur Untersuchung der schweren Metallsalze. Diese sind indessen sämmtlich so zersetzbar, dass die analytischen Zahlen die allergrössten Differenzen zeigten. Wässrige Aethylnitrolsäure giebt mit Bleiessig einen feurig orangefarbenen Niederschlag, der während des Auswaschens oder sogleich nach Vollendung desselben beim Trocknen sich unter Bildung von Bleinitrit weiss färbt. Das Silbersalz, ein eigelber Niederschlag, wird beim Auswaschen mit Wasser ebenfalls zu Nitrit zersetzt, während es beim Auswaschen mit Alkohol in ein anderes explosives, weisses Salz übergeht. Auch Zink-, Kupfer- und andere schwere Metallsalze, die frisch gefällt, meist schön orange gefärbt sind, zersetzen sich unter fortdauerndem Farbenwechsel unter Bildung von Nitriten u. s. w.; die frisch gefällten und möglichst rasch ausgewaschenen Salze geben, angesäuert und mit Aether geschüttelt, wieder krystallisirte Aethylnitrolsäure; sehr bald aber ist die Zersetzung so weit vorgeschritten, dass sie keine Spur mehr davon geben. Somit konnte leider die Basicität der Aethylnitrolsäure nicht bestimmt werden.

Einwirkung der Wärme auf Aethylnitrolsäure.

Die Aethylnitrolsäure schmilzt, wie schon erwähnt, bei 81—82° unter totaler Zersetzung. Die Reaction verläuft so stürmisch, dass man am besten in kleinen Portionen arbeitet. Die trockene Säure wird in ein mit einem aufgerichteten Kühler verbundenes Gefäss gebracht und über einer kleinen Flamme an einer Stelle der Masse bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, dann sofort von der Flamme entfernt. Das Schmelzen beginnt erst ruhig, setzt sich allmählig unter Entwickelung rother Dämpfe durch die Masse fort, nach einiger Zeit geräth die Masse in heftiges Kochen und wird in den Kühler geschleudert, welcher sehr lang sein muss, wenn nicht zu grosser Verlust eintreten soll.

Nach beendeter Reaction ist im Gefässe Eisessig, der noch etwas Oxyde des Stickstoffs enthält. Durch Hindurchblasen entfernt man diese, destillirt die Essigsäure mit Wasser über und führt sie auf bekannte Weise in das Silbersalz über. Dasselbe besass Krystallform und sonstige Eigenschaften des Silberacetats; nach dem Umkrystallisiren war es rein und ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.32.

Die Essigsäure wurde ausserdem in das Bariumsalz übergeführt und dies durch die Reaction mit Eisenchlorid, die Kakodyl- und Essigätherbildung charakterisirt.

Der durch Erhitzen der Aethylnitrolsäure erhaltene Eisessig enthält eine sehr kleine Menge eines weissen, festen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers, dessen Quantität für eine selbst flüchtige Untersuchung zu gering ist.

Die bei der Reaction auftretenden Gase sind Stickstoff und Untersalpetersäure (resp. Salpetrigsäureanhydrid). Um sie zu untersuchen, wurde die Zersetzung in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt und die Gase über Quecksilber gesammelt. Die Erscheinungen sind genau dieselben; nachdem Kohlensäure und die sauren rothen Stickstoffoxyde durch Kali absorbirt waren, blieb reiner Stickstoff. Er bildete an der Luft keine rothen Dämpfe, war farb- und geruchlos und erstickte die Flamme brennender Körper. NO und N_2O sind also abwesend. Man kann hiernach die, allerdings wohl nicht ganz glatt, weil zu stürmisch, verlaufende Reaction folgendermassen ausdrücken:

$$2C_2H_4N_2O_3 = 2C_2H_4O_2 + NO_2 + N_3.$$

Obwohl für sich so leicht zersetzbar, ist die Aethylnitrolsäure gegen siedendes Wasser verhältnissmässig beständig. Nach 5 Minuten langem Kochen ist nur eine sehr geringe Menge zersetzt, ja ein grosser Theil geht mit den Wasserdämpfen unzersetzt über.

Dagegen findet beim Kochen mit wässrigen Alkalien genau dieselbe Zersetzung statt, wie beim Erhitzen für sich: natürlich werden Essigsäure und Untersalpetersäure zurückgehalten, und es entwickelt sich Stickstoff. Hiernach verhält sich äusserlich die Aethylnitrolsäure gegen Alkalien den Diazoverbindungen ähnlich. Beim Uebergiessen mit Kali, Soda etc. löst sie sich mit rother Farbe, und beim Kochen entweichen Ströme reinen Stickgases. Das Gas ward rein dargestellt, und, da es farblos, geruchlos, an der Luft nicht veränderlich, in Kali unlöslich ist und die Verbrennung nicht unterhält, als Stickstoff erkannt.

Auch bei dieser Zersetzung bildet sich eine kleine Menge des weissen, festen Körpers. Derselbe krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt unzersetzt bei 61°, ist stickstoffhaltig. Ich habe trotz oftmaliger Wiederholung des Versuchs keine zur Analyse ausreichende Mengen erhalten können.

Genau dieselbe Zersetzung, wie beim Erhitzen, erleidet die Aethylnitrolsäure beim längeren Aufbewahren. Mehrere grosskrystallisirte, völlig reine und trockene Präparate, die sich 1½ Monate unzersetzt erhalten hatten, waren nach etwa 2 Monaten in Eisessig verwandelt, der durch Stickstoffoxyde grün gefärbt war. Der Eisessig enthielt wiederum ein wenig des weissen festen Körpers, so dass sein Siedepunkt nicht ganz constant war, sondern, nachdem der grössere Theil bei ca. 120° übergegangen war, sich bis 125° C erhob.

Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Aethylnitrolsäure.

Um die Constitution eines Körpers aufzuklären, der schon bei 81° in Essigsäure übergeht, hat man nur eine sehr geringe Auswahl von Reagentien, da nur solche, die in der Kälte schon einwirken, gebraucht werden können, wenn man nicht einfach die Umsetzungsprodukte der Essigsäure erhalten will. Von Interesse war zunächst die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs. In Anwendung kamen Zinn und Salzsäure (unter Zusatz von Platinchlorid, um die Reaction in der Kälte eintreten zu lassen) und Natriumamalgam und Wasser. Zink und Salzsäure wirken fast garnicht ein, und Schwefelammonium, welches einwirkt, konnte, da gerade auf Ammoniak und Ammoniakbasen zu prüfen war, nicht gewählt werden.

Die beiden genannten Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure und Natriumamalgam) wirken in gleicher Weise. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Natriumamalgam.

Bringt man in die wässrige oder alkalische Lösung ein Stück Natriumamalgam, so ist die Einwirkung so heftig, dass die Zersetzung wie beim Erhitzen für sich unter Kochen und Stickstoffentwickelung vor sich geht. Kühlt man aber gut mit Eis oder auch nur kaltem

Wasser und trägt sehr langsam und allmählig erbsengrosse Stücke 5procentigen Amalgams ein, so verläuft die Reaction regelmässig und ohne dass irgend erhebliche Erwärmung eintritt. Dass die Reaction im richtigen Sinne verläuft und nicht durch Erhitzung getrübt wird, erkennt man daran, dass garkeine Gasentwickelung eintritt.

Das Amalgam zergeht fast momentan; nach einiger Zeit bemerkt man Ammoniakgeruch, und es lässt sich in der Flüssigkeit salpetrigsaures Salz nachweisen. Bei weiterem Eintragen des Amalgams wird die Reaction träger, und es entwickelt sich ein wenig Gas; die Ammoniakbildung nimmt zu, die Salpetrigsäure nimmt in gleichem Masse ab, indem sie zu Ammoniak reducirt wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe und prüft auf Aethylnitrolsäure; sobald diese nicht mehr vorhanden, tritt alsbald beim Ansäuren deutlicher Geruch nach Essigsäure auf. Nach beendigter Zersetzung ist in der Flüssigkeit (ausser Natron und kohlensaurem Natron) Nichts als essigsaures Salz und Ammoniak vorhanden.

Zur Nachweisung dieser Produkte wurde zunächst das Ammoniak abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Der erhaltene Salmiak war ganz frei von Salzen organischer Basen. Er war nicht zerfliesslich, in Alkohol unlöslich, gab mit Chloroform und alkoholischem Kali durchaus keinen Carbylaminogeruch. Das Platinsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	44.22	43.81.

Die Flüssigkeit, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab reichlich Essigsäure, deren Silbersalz, aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.70.

Arbeitet man so, wie eben beschrieben, so sind Essigsäure, salpetrige Säure und Ammoniak die einzigen Produkte der Einwirkung von Wasserstoff, sodass die Reaction folgendermassen ausgedrückt werden kann:

$$C_2H_4N_2O_3 + H_2 + H_2O = C_2H_4O_2 + HNO_2 + NH_3.$$

Nur in einem gewissen Stadium der Reduction bildet sich nebenbei eine äusserst geringe Menge einer gelben festen Säure, die dem Nitrophenol sehr ähnlich ist, die aber bei weiterem Fortschreiten der Reaction wieder verschwindet. Sie tritt in verschwindend kleiner Menge neben den genannten Hauptprodukten auf und konnte nicht näher untersucht werden[1]).

[1]) Trotz zahlreicher Versuche, zu denen mehr als 20 Gr. Nitrolsäure verwandt wurden, konnte ich nur gerade Material zu einer C, H und N Bestimmung der

Die Thatsache, dass die Aethylnitrolsäure bei der Reduction Essigsäure (neben Ammoniak und salpetriger Säure) giebt, ist für die Beurtheilung ihrer Constitution von Bedeutung; sie führt zu der Annahme, dass dieselbe kein Derivat des Radicals $CH_3 - - CH$ ist, sondern dass sie die Acetylgruppe $CH_3 - - CO$ bereits enthält.

Die Einwirkung von Zinn und Salzsäure (mit $PtCl_4$) in der Kälte verläuft analog; die einzige entstehende Base ist Ammoniak, dessen Platinsalz 43.83 pCt. Pt statt 44.22 ergab.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylnitrolsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Aethylnitrolsäure glatt auf in Stickoxydul und Essigsäure:

$$C_2H_4N_2O_3 = C_2H_4O_2 + N_2O.$$

Uebergiesst man die Säure mit wenig concentrirter Schwefelsäure, so ist die (nach einigen Secunden von selbst eintretende) Reaction explosionsartig und liefert selbstverständlich die verschiedensten Produkte. Mässigt man sie aber, indem man einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet (auf 1 Gr. ca. 15 C.C. H_2SO_4), so verläuft sie ganz regelmässig ohne Bräunung und ohne irgend welche Nebenprodukte im obigen Sinne. Die Reaction ist sehr empfindlich und für die Aethylnitrolsäure charakteristisch; übergiesst man im Reagensrohr nur etwa 0.1 Gr. mit überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man genug Stickoxydul, um einen glimmenden Spahn, den man in das Rohr bringt, 2 bis 3 Mal zu entflammen.

Aethylnitrolsäure wurde in einem mit Gasentbindungsrohr verbundenen Gefäss mit überschüssiger, chemisch reiner Schwefelsäure übergossen. Nach einigen Minuten beginnt die Reaction, bei welcher die Temperatur nicht über ca. 50° steigt. Es entwickelt sich ein regelmässiger Strom von reinem Stickoxydul, das, nachdem die Luft verdrängt war, über Quecksilber aufgefangen wurde. Die Analyse des Gases geschah nach der Methode von Gay-Lussac. Ein beliebiges Vol. des Gases wurde in einer gekrümmten Röhre, in deren obern Theil ein Stück Kalium angeschmolzen war, über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Darauf wurde das Kalium von aussen erhitzt, es entzündete sich unter glänzender Feuererscheinung. Nach dem Erkalten blieb genau das ursprünglich angewandte Volumen Stickstoff zurück.

Ausser Stickoxydul entsteht nur Essigsäure. Die Schwefelsäurelösung, aus welcher das Gas gewonnen war, wurde in Wasser

---

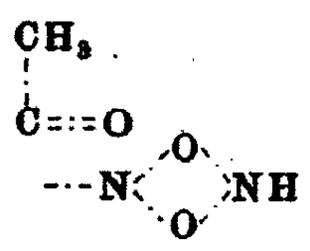
gelben Säure gewinnen. Diese ergab, C: 32.3 pCt., H: 5.62 pCt., N: 33.54 pCt. Aus ihren Alkalilösungen wird die Säure durch Salzsäure in goldgelben Nadeln gefällt, die beim Erhitzen in der Flamme verpuffen.

gegossen, mit Barythydrat von Schwefelsäure befreit und das Filtrat, essigsaures Barium, durch Eindampfen concentrirt. Es gab die Eisenchlorid- und Essigätherreaction, enthielt keine Beimengung einer Sulfosäure (es war ganz schwefelfrei) und gab mit $AgNO_3$ die breiten Nadeln des Silberacetats. Einmal umkrystallisirt ergab dies Salz:

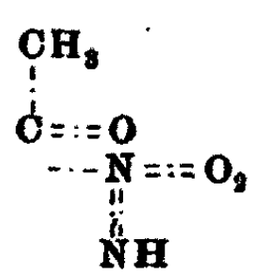
	Berechnet.	Gefunden.
Ag	64.67	64.64.

Constitution der Aethylnitrolsäure.

Die Frage nach dem atomistischen Bau der Aethylnitrolsäure halte ich, trotzdem dass Bildung und eine Anzahl Zersetzungen derselben aufgeklärt sind, noch nicht für spruchreif; soviel scheint mir indess mit grosser Wahrscheinlichkeit zu folgen, dass sie die Acetylgruppe enthält, da sie sonst durch Wasserstoff nicht zu Essigsäure reducirt werden könnte. Nimmt man diese Gruppe an, so bleibt noch über die Lagerung von N_2O_2H zu entscheiden, für welche sich natürlich die verschiedensten Möglichkeiten bieten. Ohne einer derselben bestimmt den Vorzug zu geben, glaube ich doch, dass eine Formel, welche die Substanz als Imidverbindung des Acetylnitrürs, $CH_3 \cdots CO \cdots NO_2$, erscheinen lässt, sowohl Entstehung, als Zersetzungen derselben verhältnissmässig einfach erklärt. Das Nitroäthan, $CH_3 \cdots CH_2 \cdots NO_2$, würde hiernach durch die salpetrige Säure in normaler Weise zu $CH_3 \cdots CO \cdots NO_2$ oxydirt, während der Rest der (reducirten) salpetrigen Säure, NH[1]), sich mit dem Oxydationsprodukt zu $CH_3 \cdots CO \cdots NO_2 . NH$ vereinigt; die Verbindung zwischen NH und $CH_3 \cdots CO \cdots NO_2$ kann man sich atomistisch in verschiedener Art, als:



oder



etc. vorstellen.

Unter Zugrundelegung dieser Ansicht ergeben sich für die Bildung der Aethylnitrolsäure, sowie ihr Verhalten bei den wichtigsten Metamorphosen, die ich untersucht habe, folgende Gleichungen:

[1]) Dass die salpetrige Säure, wenn sie auf organische Substanzen oxydirend wirkt, diesen die Imidgruppe zuführen kann, findet eine interessante Bestätigung in den neuen Arbeiten Liebermann's. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure auf Phenole erhielt Liebermann Farbstoffe, deren Stickstoff, nach ihrer Zusammensetzung, und weil sie theilweise, wie mir Hr. Prof. Liebermann freundlichst mittheilte, mit Kali erwärmt, Ammoniak geben, als NH vorhanden zu sein scheint.

Entstehung der Aethylnitrolsäure:

$$\underbrace{CH_3 \cdots CH_2 \cdots NO_2}_{\text{(Nitroäthan.)}} + \underbrace{O}_{\text{(salpetrige S.)}}ONH = H_2O + \underbrace{CH_3 \cdots CO \cdots NO_2.NH}_{\text{(Aethylnitrolsäure.)}}$$

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:

$$\underbrace{CH_3 \cdots CO \cdots NO_2 . NH}_{\text{(Aethylnitrolsäure.)}} + H_2 + HOH =$$

$$NH_3 + NO_2H + \underbrace{CH_3 \cdots COOH}_{\text{(Essigsäure.)}}.$$

Zerfall in Stickoxydul und Essigsäure:

$$\underbrace{CH_3 \cdots CO \cdots NOO.NH}_{\text{(Aethylnitrolsäure.)}} = N_2O + \underbrace{CH_3 \cdots COOH}_{\text{(Essigsäure.)}}$$

Das bis jetzt unbekannte Acetylnitrür, $CH_3 \cdots CO \cdots NO_2$, als dessen Imidverbindung hier die Aethylnitrolsäure aufgefasst ist, wird wahrscheinlich mit Wasser in salpetrige Säure und Essigsäure zerfallen, wie Chlor- und Cyanacetyl Essigsäure und Salz- oder Blausäure geben. Danach erscheint die Einwirkung des Wasserstoffs auf Aethylnitrolsäure leicht verständlich; wird die Imidgruppe derselben durch Aufnahme von H_2 als NH_3 abgespalten, so hinterbleibt das Acetylnitrür, das wir in seinen Bruchstücken Essigsäure und salpetrige Säure finden.

Zürich, März 1874.

---

128. J. Moritz: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 28. März.)

In No. 5, Jahrgang VII dieser Berichte, theilt Hr. O. Brefeld, veranlasst durch eine von mir in No. 3 veröffentlichte Notiz, die Resultate seiner Untersuchungen über die Alkoholgährung mit und nimmt dabei Veranlassung, mir den schwerwiegenden Vorwurf der Oberflächlichkeit zu machen, ohne sich im Geringsten der Mühe einer Widerlegung meiner Versuche zu unterziehen. Da ich nun nicht glaube, dass Hr. Brefeld im Alleinbesitze richtiger Anschauungen sich befindet, — nur in diesem Falle wäre die Art, wie er meine Notiz abzufertigen sucht, gerechtfertigt — so sehe ich mich genöthigt, seine mir gegenüber gethanen Aeusserungen einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Hr. Brefeld macht mir den Vorwurf, ich hätte seine Arbeit „ebenso oberflächlich gelesen, als unrichtig verstanden". Ob diese

gravirende Beschuldigung richtig ist, mag ein Vergleich zwischen den von mir citirten und angegriffenen Sätzen Brefeld's und meinen Worter erweisen.

Hr. Brefeld sagt in seiner Arbeit [1]) wörtlich: 5) „Die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossen lebende Hefenzelle erregt in Zuckerlösung alkoholische Gährung". 13) „In Nährflüssigkeiten, welche mit ihrer Oberfläche der Luft ausgesetzt sind, erfolgt Wachsthum und Gährung an verschiedenen Stellen zugleich, die Gährung dort, wo der freie Sauerstoff verzehrt ist, das Wachsthum dort, wo er noch vorhanden und von Neuem zutreten kann". Und in No. 5 der Berichte von diesem Jahre heisst es: 6) „Beide Vorgänge, Wachsthum und Vermehrung der Hefezellen ohne Gährung und ausschliessliche Gährung ohne Wachsthum und Vermehrung, lassen sich leicht und sicher von einander trennen. Unter den geeigneten Umständen, bei normaler Ernährung und Sauerstoffzufuhr, wächst und vermehrt sich die Hefe, ohne Gährung zu erregen u. s. w."

Ich bin nun auch heute noch nicht in der Lage, aus den oben angeführten Sätzen einen anderen Schluss ziehen zu können, als den, dass (nach Brefeld) kein ursächlicher Zusammenhang zwischen Hefenwachsthum, resp. Vermehrung und der Gährung besteht, dass dieselben vielmehr in einem gewissen Gegensatze zu einander stehen, in sofern, als die günstigsten Bedingungen für das Wachsthum die ungünstigsten für die Gährung erregende Thätigkeit der Hefenzelle sind. Da nun ferner, wie Hr. Brefeld selbst annimmt, die Anwesenheit freien Sauerstoffs für das Wachsthum der Hefenzelle erforderlich ist, Wachsthum und Gährungserregung aber gewissermaassen im Gegensatze zu einander stehen sollen, so war ich wohl unzweifelhaft berechtigt zu schliessen: „ . . . . , so wird offenbar in irgend einer gährungsfähigen, mit Hefe behandelten Flüssigkeit eine bedeutende Hefevermehrung, dagegen keine, oder nur sehr schwache Gährung eintreten müssen, wenn man dafür sorgt, dass der Hefe immer freier Sauerstoff zu Gebote steht u. s. w."

Der Versuch ergab, wie ich nach den Resultaten zahlreicher zu diesem Gegenstande in Beziehung stehender Arbeiten, welche Hrn. Brefeld nicht der Berücksichtigung werth gewesen zu sein scheinen, erwartete, einen negativen Erfolg. Wird mir durch Gegenversuche bewiesen, dass meine Beobachtungen unrichtige waren, so werde ich gern bereit sein, dies anzuerkennen; so lange es aber nicht geschieht, so lange werde ich mir erlauben, die in No. 3 der Berichte ausgesprochene Ansicht zu behalten.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass ich jeder Zeit in eine rein

---

[1]) Landw. Jahrbücher, Jahrg. III, Heft 1.

sachliche Polemik im Interesse des Gegenstandes einzutreten bereit bin, dagegen Hrn. Brefeld auf das Gebiet persönlicher Gehässigkeiten, für deren Bezeichnung mir jeder parlamentarische Ausdruck fehlt, nicht folgen werde.

Karlsruhe, den 25. März 1874.

---

129. J. Annaheim: Ueber Nitrooxysulfobenzidanilid und Diamidooxysulfobenzid.

(Eingegangen am 29. März.)

Am Schluss meiner Arbeit über „Oxysulfobenzid" Ann. Chem. Pharm. 172. (wurde eingesandt im December 1873 und befindet sich gegenwärtig im Druck; vorläufige Notiz diese Berichte VI, 1306) bin ich zur Ansicht gekommen, es möchte die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NH_2H \\ C_6H_3NH_2OH \end{matrix}\right\} SO_2 \cdot 2HJ,$$

welche Glatz (Ann. Chem. Pharm. 147. 52) der jodwasserstoffsauren Verbindung des Amidooxysulfobenzids zuschreibt, nicht ganz richtig sein; denn es liessen sich einstweilen keine Gründe finden, warum im Nitrooxysulfobenzid $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2OH \\ C_6H_3NO_2OH \end{matrix}\right\} SO_2$ nur ein und nicht beide Hydroxyle reducirt wurden, ja warum überhaupt ein Angriff auf dieselben stattfinde, da ja Oxysulfobenzid $\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}\right\} SO_2$ als solches nach den Erfahrungen von Glutz sich vollkommen indifferent verhalte gegenüber von Reductionsmitteln. Heute bin ich nun in der Lage, die Richtigkeit der dort ausgesprochenen Zweifel durch Zahlen zu belegen und die Formel des Amidooxysulfobenzids berichtigen zu können.

Zunächst handelte es sich darum, durch neue Thatsachen die Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle im Nitrooxysulfobenzid selbst bestätigen zu können, und als geeignete Substanz hierzu erachtete ich das Anilin.

Bringt man Anilin und vollkommen trockenes Nitrooxysulfobenzid in einem Kölbchen zusammen und erwärmt es, so löst sich die Nitroverbindung auf, und gleichzeitig bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen sich die oberste als aus Wasser bestehend erweist, das sich als Zersetzungsproduct von Anilin und Nitrooxysulfobenzid gebildet hat. Hat man nicht zu viel Anilin genommen (1 Theil der Nitroverbindung und 2 Theile Anilin), so erstarrt nach wenigen Minuten die ölförmige Schicht zu einem röthlichgelben Krystallbrei.

Man presst ab, krystallisirt etwa dreimal aus reinem Anilin, und die Verbindung ist vollkommen rein.

Bei der Analyse ergab sich:

Gefunden.	Berechnet.
C = 58.34	C = 58.77
H = 3.96	H = 3.67
N = 11.88	N = 11.42
S = 6.63	S = 6.53
	O = 19.59.

Der neu entstandene Körper ist somit Nitrooxysulfobenzidanilid und bildet sich nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2OH \\ C_6H_3NO_2OH \end{matrix}\right\} SO_2 + 2(C_6H_5NH_2) =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_3NO_2 \\ C_6H_3NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} SO_2 + 2H_2O.$$

Nitrooxysulfobenzidanilid krystallisirt aus Anilin in prachtvollen rothen, orthorhombisch-prismatischen Krystallen (Comb. ∞P, oP) und ist für sich sehr beständig; kocht man aber mit Wasser, Weingeist, Aether oder Benzol, so zersetzt es sich unter Abspaltung von Anilin, sodass ich einstweilen Anilin als einziges Lösungsmittel kenne.

Wie man aus obiger Gleichung ersieht, bildet sich der Körper dadurch, dass sich die beiden Hydroxyle mit je einem Atom Wasserstoff aus der Amidgruppe des Anilins zu Wasser verbinden, sich also vollkommen gleichwerthig verhalten, und es liess sich daher auch ein gleiches Verhalten gegenüber den Reductionsmitteln erwarten. Als reducirende Substanz benutzte Glutz Jodphosphor. Ich habe nun seine Versuche in derselben Weise wiederholt, indem ich 60 Gr. Jodphosphor und 5 Gr. Nitrooxysulfobenzid mit etwa 30—50 CC. siedenden Wassers übergoss, wobei, entgegen den Wahrnehmungen von Glutz, sich sofort gewaltige Ströme von Jodwasserstoffsäure entwickelten und nach höchstens fünf Minuten die Reduction vollendet war. Die beim Erkalten sich bildenden Krystalle wurden auf der Bunsen'schen Pumpe abgepresst, etwa drei Mal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die lufttrockene Verbindung enthält noch zwei Moleküle Krystallwasser, welches bei 110—115° C. entweicht, und es kommt nach den gefundenen Zahlen dem Körper folgende Zusammensetzung zu:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NH_2OH \\ C_6H_3NH_2OH \end{matrix}\right\} SO_2\ 2HJ,\ 2H_2O.$$

Gefunden.	Berechnet.
H_2O = 6.39 pCt.	H_2O = 6.29 pCt.
J = 44.31 -	J = 44.40 -

Die Verbindung ist somit jodwasserstoffsaures Diamidooxysulfobenzid, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Um mich von der Richtigkeit der Zusammensetzung der Amidoverbindung noch weiter zu überzeugen, wurden noch das salzsaure und schwefelsaure Salz dargestellt. Hierzu bedurfte es aber grösserer Quantitäten Substanz, und da das Jod gegenwärtig ziemlich theuer ist, so suchte ich den Jodphosphor durch Zinn und Salzsäure zu ersetzen, was mir auch vollkommen gelungen ist; die Reduction geht sehr leicht von statten. Zum Versuch wurden 30 Gr. der zu reducirenden Substanz genommen und so direct die salzsaure Verbindung erhalten, welche eine der jodwasserstoffsauren analoge Zusammensetzung hat, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_3 NH_2 OH \\ C_6 H_3 NH_2 OH \end{matrix}\right\} SO_2\ 2HCl, 2H_2O.$$

Es ergab sich:

Gefunden.		Berechnet.
H_2O = 9.20 pCt.	(entweicht b. 115°)	9.27 pCt
Cl = 18.15 -		18.25 -

Chlorwasserstoffsaures Diamidooxysulfobenzid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die man am schönsten aus siedender Salzsäure erhält. Aus der salzsauren Verbindung wurde durch Versetzen mit Schwefelsäure die schwefelsaure dargestellt, welcher folgende Formel zukömmt:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_3 NH_2 OH \\ C_6 H_3 NH_2 OH \end{matrix}\right\} SO_2 H_2 SO_4, 2H_2O.$$

Gefunden.		Berechnet.
H_2O = 8.67 pCt.	(entweicht b. 130°)	8.69 pCt.
S = 7.91 -	(aus H_2SO_4)	7.72 -

Schwefelsaures Diamidooxysulfobenzid ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in kurzen, dicken, prismatischen Krystallen. Die Verbindung ist sehr beständig, und man kann sie ohne Zersetzung auf 140° erhitzen. Mit Ammoniak in wässeriger Lösung zusammengebracht, scheidet sich die Basis, der nach dem bis dahin Mitgetheilten die Formel $\left.\begin{matrix} C_6 H_3 NH_2 OH \\ C_6 H_3 NH_2 OH \end{matrix}\right\} SO_2$ zukömmt, krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser in grossen Krystallen erhalten werden.

Endlich erwähne ich noch das interessante Verhalten der Amidoverbindung gegen salpetrige Säure. Behandelt man nämlich das salzsaure oder schwefelsaure Salz in saurer wässeriger Lösung mit salpetrigsaurem Kalium, so färbt sich die Flüssigkeit sofort röthlich, und nach

kurzer Zeit scheidet sich ein prachtvoll zinnoberrother Körper ab, der sich in Ammoniak mit tiefrother Farbe löst und durch Säuren wieder gefällt werden kann. Beim Erhitzen verpufft er. Vermuthlich hat man es mit einer Azoverbindung zu thun. Ich bin gegenwärtig mit der Darstellung einer grösseren Quantität beschäftigt und hoffe, binnen Kurzem hierüber berichten zu können.

Rütti bei Bern, den 27. März 1874.

---

130. P. Weselsky: Zur Kenntniss des Orcins.

(Eingegangen am 1. April.)

Der interessante Bericht von Liebermann[1]) „über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole," in welchem er unter Anderem auch die Producte bespricht, die er aus Orcin erhielt, veranlasst mich jetzt schon, auch meine Erfahrungen über das Verhalten dieser Verbindung zu salpetriger Säure mitzutheilen. Ich hatte, als ich die Reaction beschrieb, welche zwischen salpetriger Säure und Resorcin vor sich geht, die Absicht ausgesprochen, dieselbe auch auf das Orcin auszudehnen; die Arbeit konnte indessen mancher anderer Abhaltungen wegen nur langsam vorschreiten; da nun Liebermann leicht schon abgeschlossenere Resultate haben kann, als ich, so werde ich meine Versuche mit diesem Körper nicht weiter fortsetzen und beschränke mich auf die Beschreibung dessen, was ich bis jetzt erhalten habe.

Vor Allem muss ich constatiren, dass die Reaction beim Orcin anders verläuft, als beim Resorcin, dass nach dem von mir mit dem Letzteren eingeschlagenen Verfahren die Ausbeute an dem neuen Produkt viel geringer ist, und dieses Orcinderivat, wenn auch äusserlich den Azoprodukten des Resorcins sehr ähnlich, doch nicht auch ein Azoprodukt zu sein scheint.

Mein Verfahren war genau dasselbe, welches ich beim Resorcin ausführlich beschrieben habe, und auf welches ich hiermit verweise[2]).

Die in mehrere kleinere Gefässe vertheilte ätherische, mit meinem Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) versetzte Orcinlösung bräunt sich nach einiger Zeit und setzt nach etwa 24stündigem Stehen an den Wänden und am Boden spärlich feine, sandige, dunkelbraunrothe, unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Körner an, die sich auch beim längeren Stehen nicht weiter vermehren. Sie werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Eisessig erwies sich als das beste Lösungsmittel, sie umzukrystallisiren; sie wurden dann in etwas deutlicher krystallinischer Form von

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 247.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 162, S. 278.

dunkelbrauner Farbe mit metallgrünem Reflex wiedererhalten. Viel weniger leicht lösen sie sich in Alkohol und nur spurenweise in Aether. Am leichtesten löslich, und zwar mit intensivster, prachtvollster Purpurfarbe, sind sie in Wasser, dem eine Spur eines Alkalis oder Ammoniak zugesetzt war. Diese Lösungen zeigen besonders bei grosser Verdünnung eine solche zinnoberrothe Fluorescenzerscheinung, wie ich sie früher beim Diazoresorufin beobachtet habe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie gleichfalls mit purpurrother Farbe, die beim längeren Stehen oder Erwärmen sich in eine braune umwandelt. Die Substanz verpufft beim Erhitzen nicht und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Für die Analyse wurde sie bei 110° C. getrocknet. Ihre Zusammensetzung fand ich zu:

		I.	II.	III.	IV.
C	=	69.2	69.7	—	—
H	=	4.8	4.5	—	—
N	=	—	—	5.4	6.1.

Die einfachste Formel, der diese Zahlen entsprechen, ist $C_{14} H_{11} NO_3$, sie verlangt:

C	=	69.7
H	=	4.5
N	=	5.8.

Liebermann theilt mit, dass, wie er fand, aus der Einwirkung des Ammoniaks auf Orcin bei Luftzutritt zwei Farbstoffe hervorgehen, deren Zusammensetzung durch $C_{14} H_{13} NO_4$ und $C_{14} H_{12} N_2 O_3$ ausgedrückt ist; man sieht, dass demnach eine Beziehung zu bestehen scheint zwischen meiner Verbindung und besonders dem ersteren dieser Orceïne, welches sich nur durch ein plus von H_2O von ihm unterscheidet; es lässt sich annehmen, dass meine Verbindung nach der Gleichung entstanden ist:

$$4\,(\underbrace{C_7 H_8 O_2}_{\text{Orcin.}}) + N_2 O_3 = 2\,(\underbrace{C_{14} H_{11} NO_3}_{\text{Neue Verbindung.}}) + 5\,H_2 O,$$

und damit scheint sich zu bestätigen, dass, wie Liebermann vermuthet, eine Art Orceïn auch aus Orcin und salpetriger Säure erzeugt werden kann.

Dass die Reaction so wesentlich verschieden von der beim Resorcin eintretenden ist, wird wohl durch die Gegenwart der Methylgruppe im Orcin bedingt sein müssen.

Behandelt man diesen Körper, der so lange unbenannt bleiben mag, bis seine Constitution näher bekannt ist, mit concentrirter heisser Salpetersäure, so liefert er eine dunkelrothbraune Lösung, aus welcher beim Erkalten sehr hübsche, glänzende, fast zinnoberrothe Prismen

auskrystallisiren. Von der Flüssigkeit getrennt, bringt man sie, um sie zu trocknen, auf eine feine Thonplatte.

Die Verbindung löst sich in Wasser und Weingeist mit carmoisinrother Farbe. Die wässrige Lösung wird auf Ammoniakzusatz braun; die ätherische Lösung zeigt noch in grösster Verdünnung die prachtvollste zinnoberrothe Fluorescenz. Sie verträgt eine Temperatur von 160° C. ohne Zersetzung. Höher erhitzt verpufft sie.

Bei der Analyse fand ich:

		I.	II.	III.
C	=	41.2	41.6	—
H	=	1.9	1.9	—
N	=	—	—	16.3;

daraus lässt sich berechnen: $C_{14}H_7N_5O_{10}$, welche Formel verlangt: C = 41.4, H = 1.7, N = 17.2.

Als Bildungsgleichung liesse sich annehmen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_{14}H_{11}NO_3}_{\text{Erste Verbindung.}} + N_2O_3 = \underbrace{C_{14}H_7N_3O_4} + 2H_2O$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_{14}H_7N_3O_4} + 4NHO_3 = \underbrace{C_{14}H_7N_5O_{10}}_{\text{Neue Verbindung.}} + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Dass man es hier mit einer den salpetersauren Tetraazoverbindungen des Resorcins ähnlichen zu thun hat, ist sehr wahrscheinlich. Bei einer Bestimmung des Stickstoffs nach der Varrentrapp-Willschen Methode fand ich Stickstoff = 9.6; für N_3 berechnet sich 10.3 pCt.

Bei der spärlichen Ausbeute, welche das Orcin von der ersteren der beschriebenen Verbindungen geliefert hatte (es waren nur ohngefähr 3 pCt. erhalten worden), war es wahrscheinlich, dass sich der grösste Theil desselben in anderer Weise umgesetzt habe, und da ich vom Resorcin her wusste, dass sich neben dem Diazoresorcin stets etwas Mononitroresorcin bildet, so habe ich in den ätherischen, von dem neuen Körper getrennten Flüssigkeiten zunächst nach Nitroorcin gesucht und wirklich eine ansehnliche Menge von Mononitroorcin gefunden, welches überdies in zwei isomeren Modificationen auftritt. Beide Verbindungen sind von ausserordentlich schönen äusseren Eigenschaften und werden in folgender Weise erhalten:

Man destillirt den Aether dieser Flüssigkeiten ab und erhält einen braunen, syrupösen Rückstand. Wenn man denselben mit Wasser kocht, so gehen mit den Wasserdämpfen auch die Dämpfe der einen der beiden Verbindungen fort, die, wenn ein Kühlapparat angebracht war, sich in demselben verdichten. Da jedoch bei dem Kochen der Masse bald ein starkes Stossen eintritt, so muss man das Abtreiben

dieser flüchtigen Verbindung so bewerkstelligen, dass man den braunen Rückstand von der Darstellung der orceïnartigen Verbindung mit viel Wasser in eine Retorte bringt, die mit einem Kühlapparate verbunden ist, und durch deren Tubulatur man mittelst einer bis fast auf den Boden reichenden Glasröhre den Dampf von siedendem Wasser einströmen lässt. In einer Vorlage verdichtet sich nun mit den Wasserdämpfen zugleich das Nitroorcin zu feinen, orangegelben Nadeln, während ein ganz geringer Theil in der gelben Flüssigkeit sich gelöst befindet. Wenn das condensirte Wasser farblos erscheint, kann man die Operation unterbrechen. Man sammelt die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Zu ihrer Reinigung benützt man am besten ihre grosse Sublimationsfähigkeit. Dadurch erhält man die Verbindung in orangerothen, langen, zarten, goldglänzenden Nadeln von grösster Schönheit. Sie lösen sich in kaltem Wasser sehr wenig, sehr leicht dagegen in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 120° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Sie sind nach der Formel $C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$ zusammengesetzt

$C_7 H_7 NO_4$	Gefunden.
C = 49.7	49.8
H = 4.1	4.4
N = 8.2	8.3

Es sei die Verbindung als α-Nitroorcin von der zweiten isomeren unterschieden.

Erhitzt man dieselbe mit überschüssigem Barytwasser zum Sieden, so löst sie sich mit dunkelbraunrother Farbe, und gleich darauf scheiden sich aus der noch heissen Flüssigkeit bronzefarbige, glänzende Nadeln aus, welche ohne Zweifel die Verbindung $C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right. > Ba$ darstellen; suspendirt man diese in Wasser, erhitzt und leitet Kohlensäure durch, so fällt kohlensaurer Baryt, und aus dem dunkelbraunrothen Filtrate schiessen nach einiger Zeit hübsche, metallglänzende, grünlichbraune, tafelförmige Kryställchen des sauren Salzes an:

$C_7 H_5 NO_2 \left\{ \begin{matrix} O\,ba \\ O\,H \end{matrix} \right.$	Gefunden.
Ba = 28.9	28.4.

β-Nitroorcin.

Nach dem Abtreiben der vorigen Verbindung hat man in der Retorte eine braune, etwas trübe Flüssigkeit und einen pechartigen Rückstand. Den Letzteren kocht man noch mehrmals mit Wasser aus, vereinigt alle diese Flüssigkeiten, bringt sie auf ein kleineres Volum,

filtrirt durch ein nasses Filter und lässt erkalten. Von einer kleinen Menge neuerdings ausgeschiedenen Harzes muss in der Regel noch einmal abfiltrirt werden. Bei gehöriger Concentration erscheinen nun zuerst haarfeine, schmutziggelbe Nadeln, die sich nach einiger Zeit in solidere Krystalle umwandeln. Dieses Rohprodukt reinigt man am besten durch Kochen seiner verdünnten weingeistigen Lösung mit Thierkohle. In dem Filtrate bilden sich dann sehr hübsche, kurze, feine Nadeln von reiner, dunkelcitronengelber Farbe. Aus sehr concentrirten wässerigen Lösungen fällt die Verbindung zuerst als ein Oel heraus, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Sie schmilzt bei 115° C. und enthält Krystallwasser. Weingeist und Aether lösen sie sehr leicht. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden.	
	I.	II.
$\underbrace{C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH,\ H_2O\end{matrix}\right.}_{H_2O=9.6}$	10.1	9.8.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ist:

	Gefunden.	
	I.	II.
$\underbrace{C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$		
C = 49.7	50.0	—
H = 4.1	4.3	—
N = 8.2	—	8.5.

Ich konnte aus dem β-Nitroorcin die Bariumverbindungen

$$\text{I. } C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\!>Ba$$

$$\text{II. } C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}O\,ba\\OH\end{matrix}\right.$$

gewinnen.

Ausser diesen existirt noch eine Doppelverbindung des zweiten Salzes mit dieser Modification des Nitroorcins.

I. Beim Absättigen des Nitroorcins mit der aequivalenten Menge Barythydrat entsteht eine Lösung von der Farbe des doppeltchromsauren Kalis, aus der sich bald ein dunkelmorgenrothes, krümelig krystallisirtes Salz ausscheidet; dasselbe enthält Krystallwasser, welches es bei 150° C. entlässt. Ich fand für die Verbindung:

	Gefunden.
$\underbrace{C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\!>Ba}_{Ba=38.2}$, $3H_2O$	
Ba = 38.2	38.1
$3H_2O$ = 15.0	14.9.

II. Die Lösung dieser vorigen Verbindung, in der Kochhitze mit Kohlensäure behandelt, wird unter Abscheidung von kohlensaurem

Baryt dunkelcitronengelb, und aus dem Filtrate erhält man sehr schöne, goldglänzende, zu Büscheln verwachsene Prismen. Sie entlassen beim Trocknen gleichfalls Krystallwasser und geben:

	Gefunden.
$C_7H_5NO_2\left\{\begin{matrix}Oba\\OH,\ 4H_2O\end{matrix}\right.$	
$Ba = 22.2$	22.4
$4H_2O = 23.3$	24.1.

Sättigt man eine siedende Lösung von β-Nitroorcin mit kohlensaurem Baryt ab, so entstehen in dem Filtrate glänzende, kurze Nädelchen von etwas dunklerer Farbe, deren Analyse auf eine lose Verbindung von einem Molekül des vorigen Salzes mit drei Molekülen Nitroorcin schliessen lässt. Aus derselben zieht Alkohol das Nitroorcin aus, und es hinterbleibt das saure Salz.

Nitrobibromorcin.

Diese Verbindung entspricht einem Nitrobibromresorcin, welches ich seiner Zeit beschrieben habe[1]). Man erhält sie dadurch, dass man eine ätherische Lösung des β-Nitroorcins mit Brom bis zum Vorwalten des Letzteren versetzt; es scheiden sich dann gelbe Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt werden und sattgelbe, glänzende Blättchen bilden. Sie schmelzen bei 112° C. unter Abgabe von Brom.

Die Analyse ergab:

	Gefunden.
$C_7H_3Br_2NO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	
$Br = 48.9$	48.2.

Ich habe auch das saure Bariumsalz dieser Verbindung dargestellt und analysirt, welches morgenrothe Nadeln bildet und entsteht, wenn man eine Lösung derselben in Barytwasser in der Hitze mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und krystallisiren lässt:

	Gefunden.
$C_7H_2Br_2NO_2\left\{\begin{matrix}Oba\\OH,\ H_2O\end{matrix}\right.$	
$Ba = 16.6$	16.5.

Ein dieser Bromverbindung entsprechendes Jodprodukt entsteht durch Behandlung der alkoholischen Lösung des β-Nitroorcins mit Jod und Quecksilberoxyd. Es bildet dunkelgelbe, kurze, wollige Nädelchen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz, März 1874.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 164, S. 7.

131. Rudolf Benedikt: Zur Kenntniss des Phloroglucins.

(Eingegangen am 1. April.)

Herr Prof. Liebermann führt unter den Phenolen, mit denen er die Reaction der salpetrigen Säure versucht hat (diese Berichte VII, S. 247) auch das Phloroglucin an. Es scheint sich jedoch dieser Mittheilung zufolge seine Beobachtung darauf zu beschränken, dass dasselbe unter dem Einflusse dieses Reagens einen Farbstoff gibt. Er sagt: „Diese Farbstoffe (des Orcins, Resorcins und Phenols) sind stickstoffhaltig, die genannten habe ich bereits analysirt. . . . . Bisher habe ich der Reaction ferner mit Erfolg Kresol, . . , Thymol und Phloroglucin unterworfen . . . .“

Ich meinestheils bin durch eine längere Beschäftigung mit diesem Gegenstande in der Lage, Genaueres über den Farbstoff des Phloroglucins aussagen zu können und glaube mir dadurch das Recht wahren zu dürfen, die Untersuchung, welche gleichwohl noch nicht vollendet ist, fortzusetzen.

Es genügt für diesmal anzuführen, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phloroglucin nicht, oder wenigstens nicht immer, zu stickstoffhaltigen Verbindungen führt, wie beim Resorcin und Orcin, sondern dass zunächst ein stickstofffreier dunkelbrauner Farbstoff mit cantharidengrünem Metallglanze gebildet wird, der sich in Alkalien und Ammoniak mit schönster, intensivster Purpurfarbe löst. Die rothe Lösung lässt sich leicht durch nascirenden Wasserstoff entfärben, und die farblose Verbindung ist dann von grösster Empfindlichkeit für den Luftzutritt sowohl, wie für Ammoniak und Alkalien, wodurch diese schöne Farbenerscheinung wieder hervorgerufen wird.

Ich habe bereits ein ganz verlässliches Verfahren ausgemittelt, diesen Farbstoff zu erzeugen und ihn aus mehreren Bereitungen analysirt. Der gefundenen Zusammensetzung nach entsteht er nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_6H_6O_3)}_{\text{Phloroglucin.}} - H_2O - H_2 = \underbrace{C_{12}H_8O_5}_{\text{Farbstoff.}}$$

Ich will diesen Farbstoff mit dem Namen Phloreïn bezeichnen, um daran zu erinnern, dass die Beziehung, in welcher er zum Phloroglucin steht, eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen hat, welche man zwischen Haematoxylin und Haemateïn schon lange kennt[1]). Ausführlicheres sei vorbehalten.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

[1]) Vergl. auch die im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung von J. Reim (diese Berichte IV, S. 329).

132. Carl Etti: Ueber das Bixin.

(Eingegangen am 1. April.)

Der Farbstoff von *Bixa orellana* (Orlean-Farbstoff) ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen; allein es scheint, dass noch keiner der Untersucher ihn auch im Zustand völliger Reinheit besessen hat; denn er ist immer nur als eine amorphe, rothpulverige Substanz beschrieben, während er doch, wie ich fand, ganz gut krystallisationsfähig ist.

Allerdings kann man das nach den bekannten Verfahrungsweisen dargestellte Präparat aus Lösungsmitteln kaum krystallisirt erhalten; aber es entsteht durch angemessene Behandlung des weingeistigen Auszugs der Droguе mit Alkohol und kohlensaurem Natron ziemlich leicht eine in sehr hübschen, flimmernden Krystallblättchen mit Kupferglanz auftretende Natriumverbindung, aus welcher seine Abscheidung in krystallinischer Form keine Schwierigkeit bietet. Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Präparates und seiner Zersetzungsprodukte schon so weit vorgeschritten, dass ich dieser vorläufigen Mittheilung bald eine ausführlichere Abhandlung werde folgen lassen können.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

133. E. Baumann: Ueber eine Synthese des Dicyandiamidins.

(Mittheilung aus dem physiolog.-chem. Institute in Strassburg.)

(Eingegangen am 1. April.)

Bei meinen Versuchen über die Addition von Cyanamid war ich bemüht gewesen, eine direkte Vereinigung des Harnstoffs mit Cyanamid zu erhalten, in der Hoffnung, auf diese Weise eine glatte Synthese des Dicyandiamidins zu erzielen, welche zugleich über die Constitution dieses noch wenig untersuchten Körpers keinen Zweifel mehr lassen würde. Allein diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Ebenso gelang es nicht, durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf schwefelsaures Guanidin, in wässeriger Lösung, Dicyandiamidin zu erhalten. In dieser Richtung wurden indessen weitere Versuche nicht mehr unternommen, nachdem Delitzsch [1]) vor Kurzem die Darstellung des cyansauren Guanidins sich vorbehalten hatte. Die gesuchte Verbindung lässt sich indessen leicht erhalten, wenn man ein Guanidinsalz mit Harnstoff zusammenschmilzt und kurze Zeit erhitzt; dabei tritt eine lebhafte Ammoniakentwickelung ein, und die nach dem

[1]) Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 9, 6.

Erkalten in Wasser gelöste Masse enthält neben anderen Zersetzungsprodukten des Harnstoffs und Guanidins Dicyandiamidin. Die Ausbeute an Letzterem ist, wenn man vorsichtig und nicht allzulange erhitzt, eine reichliche; da Guanidinsalze nach dem von Volhard und von Delitzsch vor Kurzem angegebenen Verfahren leicht in beliebiger Menge erhalten werden können, wird diese Methode für die Darstellung des Dicyandiamidins die zweckmässigste sein.

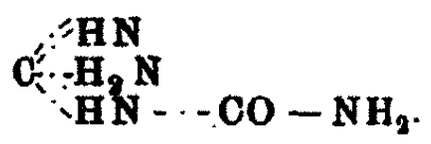
Am besten bedient man sich dabei des nach Volhard's Angabe erhaltenen kohlensauren Guanidins, das durch einmaliges Umkrystallisiren genügend gereinigt ist. Zur Abscheidung und Reindarstellung des Dicyandiamidins benützt man mit Vortheil die Eigenschaft desselben, dass es mit Kupfer bei Gegenwart von Natronlauge eine sehr charakteristische Verbindung liefert, die zuerst von Haag[1]) beschrieben wurde. Man versetzt zu dem Zwecke die in Wasser gelöste Masse mit etwas Aetznatron und hierauf mit Kupfersulfat, solange der entstandene rosenrothe Niederschlag noch vermehrt wird; derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser völlig rein in kleinen, mikroskopischen Kryställchen erhalten, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Analyse derselben ergab:

	I.	II.	Theorie.
Cu	—	23.6	23.8
C	17.9	18.2	18.1
H	3.6	3.9	3.8.

Die Reaction, durch welche das Dicyandiamidin gebildet wird, verläuft nach der Gleichung:

$$CH_5N_3 + COH_4N_2 = C_2H_6N_4O + NH_3.$$

Die Constitution[2]) des Dicyandiamidins kann danach keine andere sein, als die von Strecker zuerst vorgeschlagene:



Die Entstehung des Dicyandiamidins aus Dicyándiamid lässt für das Letztere die Formel:

wahrscheinlich erscheinen, und die Umwandlung des Dicyandiamids in Dicyandiamidin bei Einwirkung von Säuren ist damit ganz analog

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 122, 25.

[2]) Von der Besprechung der von Kolbe für diese Verbindungen angenommenen Constitutionsformeln glaubte ich hier absehen zu dürfen, da dieselbe hier zu weit führen würde.

der Ueberführung des Cyanamids in Harnstoff, welche ich früher beschrieben habe; nur wird dabei im Dicyandiamid blos eine der beiden darin enthaltenen Cyanamidgruppen in die Harnstoffgruppe verändert.

Nach vorläufigen Versuchen mit substituirten Guanidinen scheinen dieselben beim Erhitzen mit Harnstoff analoge Verbindungen zu liefern, wie das Guanidin selbst. Man wird danach durch Uebertragung dieser Reaction auf substituirte Guanidine und Harnstoffe eine Reihe neuer Verbindungen erhalten können, die sich sämmtlich als Dicyandiamidine werden betrachten lassen, d. h. als Körper, welche nach einer Seite als Guanidine, nach der anderen als Harnstoffe sich verhalten werden. Mit der Darstellung dieser Verbindungen, sowie der weiteren Untersuchung des Dicyandiamidins bin ich beschäftigt und hoffe, in Kurzem weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

Carstanjen[1]) theilte im letzten Hefte des Journ. f. prakt. Chemie mit, dass Harnstoff und Sulfoharnstoff, auf 150—160° erhitzt, unter Ammoniak- und Schwefelwasserstoffentwicklung lebhaft auf einander einwirkten; da der leichte Uebergang des Sulfoharnstoffs in Guanidin bei höherer Temperatur bekannt ist, wird sich unter den Produkten dieser Reaction ohne Zweifel ebenfalls Dicyandiamidin nachweisen lassen.

---

134. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 1. April.)

Ueber das Metatoluidin. Dieses Toluidin ist schon von Beilstein und Kuhlberg[2]) entdeckt, aber nur unvollständig untersucht. F. Lorenz hat zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über diese Verbindung die folgenden Versuche ausgeführt.

Die Darstellung des Metatoluidins geschah nach dem Verfahren Beilstein's und Kuhlberg's[3]), und wurden dabei die Angaben dieser Chemiker überall bestätigt. Das Metatoluidin zeigt bei Behandlung mit den von Rosenstiehl[4]) für die beiden anderen Toluidine angegebenen Reagentien ein Verhalten, welches gestattet, mittelst derselben alle drei Toluidine von einander zu unterscheiden:

1. Die in SH_2O_4, H_2O gelöste Base giebt auf Zusatz von etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure von gleicher Concentration gelöst ist,

---

[1]) J. f. prakt. Chem. N. F. 9, 144.
[2]) Annalen 156, 88.
[3]) Annalen l. c und 155, 23.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (1872) 26, 232.

eine gelbbraune Färbung, beim Erwärmen klar bräunlich werdend. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Farbe grünlich gelb, von mehr Wasser tritt Entfärbung ein.

2. Auf Zusatz von Salpeters. zur Lösung der Base in Schwefels. von gleicher Concentration entsteht sofort röthliche Färbung, die rasch durch intensives Blutroth in missfarbenes Dunkelroth übergeht; auf Zusatz von Wasser tritt dann orange Färbung ein.

3. Wird zur Lösung der Base in gleichen Volumen Wasser und Aether eine klare Chlorkalklösung gefügt, so färbt sich die wässrige Schicht trübe bräunlich gelb, die ätherische nimmt einen röthlichen Schimmer an; letztere, abgegossen und mit dem gleichen Vol. Wasser und einem Tropfen verd. Schwefelsäure geschüttelt, giebt eine schwach violette Färbung der unteren Schicht.

Von den Salzen des Metatoluidins sind untersucht:

Saures oxals. Salz, $C_7H_9N, C_2H_2O_4$. Seideglänzende, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, in Wasser, Weingeist und Aether schwer löslich.

⅔-oxals. Salz, $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$. Ueber einander geschobene rhombische Blättchen. Noch schwerer löslich, als das vorige Salz.

Neutrales oxals. Salz. Zarte rhombische Blättchen, äusserst leicht bei Behandlung mit Wasser, Weingeist und Aether zersetzt werdend.

Schwefels. Salz, $(C_7H_9N)_2SH_2O_4$. Schwach röthlich gefärbte, strahlig gruppirte, lange Nadeln, ziemlich in Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich.

Saures schwefels. Salz konnte nicht erhalten werden.

Salpeters. Salz, C_7H_9N, NHO_3. Dicke rhombische Tafeln, leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich.

Salzs. Salz, C_7H_9N, HCl. Blassröthliche, dünne Blättchen und Schuppen, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Metamidoorthosulfotoluols., $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\\NH_2\end{matrix}\right.$. Sie entsteht zugleich mit einer Disulfos. beim Erhitzen des Metatoluidins mit rauchender Schwefels. und bildet weisse rhombische Tafeln, ohne Krystallwasser, die erst über 275°, ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzen und in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslich sind.

Das leicht lösliche Bariumsalz $(C_7H_6NSO_3)_2Ba, 9H_2O$ krystallisirt in Tafeln und Prismen, das Bleisalz $(C_7H_6NSO_3)_2Pb, 3\frac{1}{2}H_2O$ in gelblich grauen Warzen.

Auf Zusatz von überschüssigem Brom zur wässrigen Lösung der Säure tritt vollständige Zersetzung in Schwefels., Bromwasserstoff und Tribrommetatoluidin, $C_7H_6Br_3N$, ein. Dieses krystallisirt aus

Weingeist in röthlichen, bei 95° schmelzenden Nadeln, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in schneeweissen Nadeln, die bei 101° schmelzen.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in verdünnten Weingeist, in welchem die fein zerriebene Metamidoorthosulfotoluols. vertheilt ist, bildet sich eine Diazoverbindung, die beim Erhitzen mit absolutem Alkohol Orthosulfotoluolsäure liefert: das Kaliumsalz krystallisirte in Warzen, gab mit Phosphorchlorid ein nicht krystallisirendes Chlorür und dieses mit Ammoniak ein Amid, welches den Schmelzp. 154° bis 155° besass. Hiermit ist der Beweis geliefert, dass die aus dem Metatoluidin und Schwefels. entstehende Säure die Sulfurylgruppe an der Orthostelle enthält.

Wird das beim Erhitzen des Metatoluidins mit rauchender Schwefels. entstehende Product mit Wasser vermischt, so scheidet sich die eben beschriebene Sulfosäure ab, während in dem Wasser die Disulfos. gelöst bleibt. Durch Neutralisation mit kohlens. Barium gewinnt man das saure Bariumsalz, $[C_7 H_7 N(SO_3)_2]_2 Ba, 12\frac{1}{2} H_2 O$ (?), das in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt. Das Bleisalz

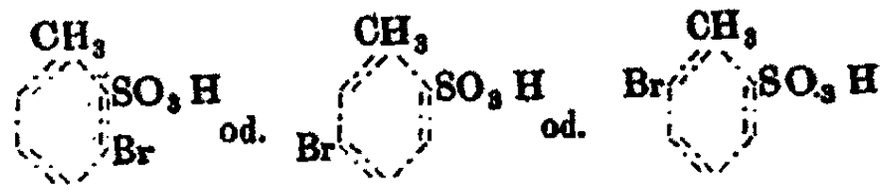
$$C_7 H_7 N(SO_3)_2 Pb, 2H_2 O$$

setzt sich in harten, gelblichweissen Krusten ab.

Die freie Disulfosäure krystallisirt und ist leicht löslich in Wasser, konnte aber nicht vollkommen rein erhalten werden, weil sie sich sehr leicht mit Wasser in die Monosulfos. und freie Schwefels. umsetzt.

Ueber die Metabromorthosulfotoluolsäure.

Die Sulfosäuren des Metabromtoluols sind schon von Wroblewsky[1]) durch Einwirkung der Schwefels. auf Metabromtoluol dargestellt. Es bildeten sich 3 Säuren, von welchen bei 2 — α- und β-Säure — die Stellung der Seitenketten 1, 2, 3 und 1, 3, 6 sein muss, weil aus ihnen beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicyls. entsteht. Die 3te Säure (γ) gab bei diesem Versuch kein entscheidendes Resultat; das Sulfuryl kann daher in ihr an Stelle 4 oder 5 angenommen werden. Eine Metabromsulfos., welche die grösste Aehnlichkeit mit der β-Säure Wroblewsky's besitzt, stellte Weckwarth aus der Paramidoorthosulfotoluols. dar. Diese giebt mit Brom eine Bromamidosulfotoluols.[2]), welche das Brom nur an den Stellen 3, 5 und 6 enthalten kann, weil die übrigen schon von Seitenketten besetzt sind. Nach Ersetzung des NH_2 durch H müssen also aus derselben die Säuren:



[1]) Ann. 168, 166.
[2]) Vergl. Janssen, diese Ber. VII, 56.

entstehen, von welchen die erste und zweite Formel wegen der Uebereinstimmung mit der aus Metabromtoluol dargestellten Säure Wroblewsky's die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben; die Versuche sind jedoch nicht so weit ausgedehnt, dass zwischen diesen mit Sicherheit die Wahl getroffen werden könnte; die dritte Formel muss dagegen jedenfalls verworfen werden, weil in ihr das Brom die Orthostelle einnimmt.

Die Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure wurde in verdünntem Weingeist suspendirt und durch Einleiten salpetriger Säure in die Diazoverbindung verwandelt, welche beim Kochen mit absolutem Alkohol die

Metabromorthosulfotoluolsäure lieferte. Nach Reinigung derselben durch Ueberführen in das Bleisalz und Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff bleibt sie beim Abdampfen als gelblicher Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K, H_2 O$. Schwach gelblich gefärbte, glänzende, grosse rhombische Tafeln.

Natriumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 Na, \frac{1}{2} H_2 O$. Glänzende, gelbe Schuppen oder — aus Weingeist — Warzen.

Bariumsalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2 O$. Feine, rosettenförmig gruppirte Blättchen.

Strontiumsalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Sr, 2\frac{1}{2} H_2 O$. Feine, glänzende, gelbe Nadeln.

Kupfersalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Cu, \frac{1}{2} H_2 O$. Zeisiggrüne, glänzende Blättchen, auch solide Prismen.

Bleisalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 3\frac{1}{2} H_2 O$. Zu Warzen gruppirte, gelbe, zarte Säulen.

$(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 5 H_2 O$. Hellgelbe, stark glänzende Nadeln.

Das Chlorür der Säure ist ein Oel, das in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird.

Das Amid krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln, aus Weingeist und Aether in glänzenden Schüppchen, aus Chloroform in soliden Nadeln. Schmelzp. 162°—165°.

Nitrometabromorthosulfotoluolsäure. Die Salze dieser Säure entstehen bei Behandlung der Salze voriger Säure mit rauchender Salpetersäure.

Bariumsalz, $[C_7 H_5 Br (NO_2) SO_3]_2 Ba, 3\frac{1}{2} H_2 O$. Hellgelbe, glänzende, rosettenartig gruppirte Nadeln.

Calciumsalz, $[C_7 H_5 Br(NO_2) SO_3]_2 Ca, 5 H_2 O$. Grosse, gelbe Säulen.

Beim Versuch, das Silbersalz der Metabromorthosulfotoluols. durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Silberoxyd darzustellen, wurde sogleich alles Brom als Bromsilber ausgeschieden und eine Kre-

solsulfosäure gebildet. Dasselbe Verhalten wurde bei der Orthobrommetasulfotoluols., der Metabromparamidoorthosulfotoluols. und der Metabromparakresolorthosulfos beobachtet. Diese Reaction, welche einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein scheint, wird jetzt zur Darstellung der Kresolsulfos. von bestimmter Constitution benutzt.

Ueber Nitrodiazoverbindungen. Viele, vielleicht alle Amidosulfosäuren zeigen ein interessantes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure. Sie lösen sich in der stark abgekühlten Säure ohne Gasentwicklung, und aus der Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten oder auch auf Zusatz von Wasser Nitrodiazoverbindungen ab. Ihr Verhalten ist das der Diazoverbindungen: sie verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser oder Weingeist unter Stickgasentwickelung. Dargestellt und untersucht sind schon die Nitrodiazoverbindungen der Orthoamidoparasulfotoluols., der Paramidoorthosulfotoluols., der Paramidometasulfotoluols. und der Metabromparamidoorthosulfotoluols.

Greifswald, 30. März 1874.

---

135. Julius Thomsen: Ueber die Multiplen in den chemischen Wärmetönungen.

(Eingegangen am 1. April.)

Mehrmals habe ich das Phänomen besprochen, dass die Wärmetönungen bei vielen chemischen Reactionen sich als Multiplen gemeinschaftlicher Constanten herausstellen (cfr. Berichte V, 170, VI, 239); ich werde jetzt dieses Phänomen in so ausgedehnter Art darlegen, wie es das vorhandene Material gestattet. Die meisten Zahlen sind die Resultate meiner eigenen Untersuchungen; wo Resultate anderer Forscher benutzt werden, werde ich es besonders andeuten.

Zum Verständniss der Formeln will ich nur daran erinnern, dass sowohl die Componenten, als die Produkte in dem Aggregatzustande angenommen werden, welcher ihr normaler bei der gewöhnlichen Temperatur ist, wenn nicht ausdrücklich Anderes angegeben wird, und dass die Produkte der Reaction aus den Formeln sich selbst herausstellen. Nur wo ein Zweifel über die Natur des Produktes entstehen kann, wird dasselbe speciell besprochen. Ich werde die verwandten Phänomene in Gruppen zusammenstellen.

A. Gasförmige Moleküle aus gasförmigen Bestandtheilen gebildet.

1) Stickstoffoxydul und unterchlorige Säure entsprechen beide derselben Formel und bilden sich beide unter Wärmeabsorption, deren Grösse die folgende ist:

$(N^2, O) = -18320^c$
$(Cl^2, O) = -18040$ } gasförmige Produkte.

2) Die folgende Tafel enthält eine Zusammenstellung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs, des Stickoxyds und der salpetrigen Säure aus ihren Elementen, diejenige der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und des Aethylens aus Acetylen; alle Produkte sind gasförmig:

$(N^2, O^3) = -66060^c$
$(N, O) = -44030$ } Berthelot
$(H, Cl) = +22000$
$(H^2, C^2 H^2) = +44130$
$(O, CO) = +66800.$

Es stellen sich diese Grössen als Multiplen von etwa 22000° heraus.

3) Die Bildung von Untersalpetersäure und von Wasserdampf durch Oxydation von Stickoxyd und Wasserstoff giebt folgende Werthe:

$(NO, O) = 19568^c = 1 . 19568^c$
$(H^2, O) = 57930 = 3 . 19310$ } gasf. Produkte.

B. Gasförmige Moleküle reagiren auf einander, indem sie sich in Wasser lösen.

4) Die einfachste Form dieser Reaction ist diejenige, dass zwei Moleküle gasförmiger Körper sich mit einander verbinden, indem die Verbindung in Wasser gelöst wird. Es gehört hierher die Reaction der Wasserstoffsäuren auf Ammoniak und des Chlors auf Wasserstoff. Die Wärmetönungen betragen:

$(NH^3, H^2 S, Aq) = 19375^c = 1 . 19375^c$
$(NH^3, HCl, Aq) = 38030 = 2 . 19015$
$(NH^3, BrH, Aq) = 40650 = 2 . 20325$
$(NH^3, JH, Aq) = 39910 = 2 . 19955$
$(H^2, Cl^2, Aq) = 78640 = 4 . 19660.$

Sind die beiden Moleküle gleich, so findet keine Reaction statt, und die Wärmetönung wird demnach nur die, welche der Lösung des Gases in Wasser entspricht; aber auch in diesem Falle treten Analogien hervor, z. B.:

$(ClH, ClH, Aq) = 34640^c = 2 . 17320^c$
$(BrH, BrH, Aq) = 39880 = 2 . 19940$
$(JH, JH, Aq) = 38420 = 2 . 19210$
$(SH^2, SH^2, Aq) = 9500 = \frac{1}{2} . 19000$
$(OH^2, OH^2, Aq) = 19320 = 1 . 19320$ Regnault
$(OCl^2, OCl^2, Aq) = 18880 = 1 . 18880.$

Die nächstletzte Grösse ist die latente Wärme des Wasserdampfes.

5) Eine andere Gruppe enthält Oxydationsphänomene gasförmiger Körper unter Mitwirkung von Wasser, z. B.:

$(SO^2, O, Aq) = 71330^c = 4 . 17833^c$
$(CO, O, Aq) = 72690 = 4 . 18172$
$(N^2O^2, O^3, Aq) = 72940 = 4 . 18235$
$(N^2O^2, O^2, Aq) = 54640 = 3 . 18218$
$(N^2O^2, O, Aq) = 36340 = 2 . 18170.$

Aus gasförmiger schwefliger Säure, Kohlenoxyd oder Stickoxyd bildet sich durch Oxydation eine wässerige Lösung von Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und salpetriger Säure.

6) Die Wärmetönungen bei der Absorption der gasförmigen Oxyde des Schwefels und des Stickstoffs durch Wasser zeigen ebenfalls Uebereinstimmungen:

$(S^2O^4, Aq) = 15400^c$
$(N^2O^4, Aq) = 15500$
$(N^2O^3, Aq) = 14260$ } Berthelot.
$(N^2O^5, Aq) = 2 . 14900$ }
Da ferner $(N^2O^6H^2, Aq) = 15000,$
so wird $(N^2O^5, H^2O) = 14800.$

Die nächstletzte Grösse ist die Wärmeentwickelung beim Mischen des Salpetersäurehydrats mit Wasser (Berichte VI, 701) und die letzte diejenige, welche die Condensation von gasförmigem Salpetersäureanhydrid durch 1 Mol. Wasser begleitet.

C. Oxydation wässriger Lösungen.

7) Wird eine wässerige Lösung von salpetriger Säure durch freien Sauerstoff oxydirt, dann ist die Wärmetönung die Differenz zwischen der die Bildung wässriger Lösungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure aus ihren Elementen begleitenden Wärmetönungen. Es ist ist nun für diesen und analoge Processe:

$(N^2O^3Aq, O^2) = (N^2, O^5, Aq) - (N^2, O^3, Aq) = 36400^c = 2 . 18200^c$
$(N^2O^4Aq, O) = (N^2, O^5, Aq) - (N^2, O^4, Aq) = 18300 = 1 . 18300$
$(Cl^2H^2Aq, O^2) = (Cl^2, O^2, H^2Aq) - (Cl^2, H^2, Aq) = -18860 = -1 . 18860$
$(S^2O^5Aq, O) = (S^2, O^6, Aq) - (S^2, O^5, Aq) = 73710 = 4 . 18427$
$(PO^3H^3Aq, O) = (P, O^4H^3Aq) - (P, O^3, H^3Aq) = 73700 = 4 . 18425.$

Die Wärmetönungen bei der Bildung von wässerigen Lösungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, der unterchlorigen Säure und der Chlorwasserstoffsäure, der Schwefelsäure und der Dithionsäure, der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, wenn diese Körper aus ihren Elementen gebildet werden, zeigen Differenzen, die Multiplen von etwa 18400^c sind.

An diese Reactionen schliessen sich gewissermaassen die Oxydationen einiger festen Oxyde, wie Chromoxydhydrat zu Chromsäure, Manganhyperoxyd zu Uebermangansäure und Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxydhydrat; es ist nämlich:

$(2\overline{\overline{Cr}}, O^3, Aq) = (Cr^2, O^6, Aq) - (Cr^2, O^3, H^2) = 18868^c = 1 . 18868^c$
$(2\overline{\overline{Mn}}O, O^3, Aq) = (Mn^2, O^7, Aq) - (Mn^2, O^4, H^2) = -55760 = -3 . 18587.$
$(2\overline{\overline{Fe}}, O) = (Fe^2, O^3, H^2) - (Fe^2, O^2, H^2) = +54580 = +3 . 18193.$

D. Chlor oder Wasserstoff reagiren auf wässerige Lösungen.

8) Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Wärmetönungen bei der Reaction von Chlor auf chlorwasserstoffhaltige Lösungen von Eisenchlorür und von Zinnchlorür, wie auch auf wässerige schweflige Säure, oder auf Quecksilberchlorür und Wasser Multiplen einer gemeinschaftlichen Constanten sind. In der That ist:

$(2Fe Cl^2 . Cl^4 H^4 Aq, Cl^2) = 55520^c = 3 . 18507^c$
$(Sn Cl^2 . Cl^4 H^2 Aq, Cl^2) = 76020 = 4 . 19005$
$(Hg^2 Cl^2, Aq, Cl^2) = 37075 = 2 . 18537$
$(SO^2 Aq, Cl^2) = 73910 = 4 . 18478.$

9) Ebenso erfolgen bei der Reaction von Wasserstoff auf wässerige Lösungen von Chlor, Brom oder Hydroxyl Wärmetönungen, die Multiplen derselben Constanten sind, nämlich:

$(Br^2 Aq, H^2) = 55654^c = 3 . 18551^c$
$(Cl^2 Aq, H^2) = 73674 = 4 . 18419$
$(H^2 O^2 Aq, H^2) = 91430 = 5 . 18286.$

Es treten demnach auch in diesen analogen Reactionen die Phänomene der Multiplen hervor.

E. Substitutionsphänomene.

Moleküle, deren allgemeine Formel dieselbe ist, wie z. B. $N^2 O^5$ und $J^2 O^5$, $NO^3 H$ und $JO^3 H$, $H^2 S$ und $H^2 O$, CS^2 und CO^2, können durch Substitution aus einander entstehen oder entstanden gedacht werden. Die Wärmetönung, welche einer solchen Substitution entsprechen würde, ist gleich der Differenz zwischen der Bildungswärme solcher zweier Moleküle. Denkt man sich z. B. in dem krystallisirten Salpetersäureanhydrid $N^2 O^5$ die 2 Atome Stickstoff durch 2 Atome Jod substituirt, dann würde eine solche Substitution von einer Wärmetönung begleitet werden, die der Differenz zwischen der Bildungswärme des Jodsäureanhydrids und derjenigen des Salpetersäureanhydrids gleich ist, d. h. $(J^2, O^5) - (N^2, O^5)$. Wir wollen nun verschiedene Fälle derartiger Reactionen untersuchen, und es wird sich zeigen, dass die Differenzen Multiplen constanter Grössen werden.

10) Jod und Stickstoff. Ich werde hier 3 Phänomene betrachten, nämlich die supponirte Substitution des Stickstoffs der Salpetersäure durch Jod

a) im krystallisirten Anhydrid,
b) im Hydrat,
c) in der wässerigen Lösung.

Es ist nun, wenn nach meinen Untersuchungen $(H^2, O) = 68360^c$ und $(\dot{N}O^3H, Aq) = 7500^c$ gesetzt wird:

	Berthelot.		Thomsen.	
für das kryst. Anhydrid . . .	(N^2, O^5)	$= -32120^c$	(J^2, O^5)	$= 44960^c$
für das Hydrat .	(N, O^3, H)	$= +18980$	(J, O^3, H)	$= 57880$
für die wässerige Lösung	(N^2, O^5, Aq)	$= -15400$	(J^2, O^5, Aq)	$= 43060,$

und es resultirt daraus:

kryst. Anhydrid .	(J^2, O^5)	$-(N^2, O^5)$	$= 77080^c = 4 . 19270^c$
Hydrat	(J, O^3, H)	$-(N, O^3, H)$	$= 38900 = 2 . 19450$
wässerige Lösung	(J^2, O^5, Aq)	$-(N^2, O^5, Aq)$	$= 58460 = 3 . 19487.$

Für jedes Atom Stickstoff, welches durch Jod entweder im Anhydrid oder im Hydrat ersetzt wird, beträgt die Wärmetönung $2 . 19300^c$. Werden aber in der wässerigen Lösung der Salpetersäure 2 Atome Stickstoff durch Jod ersetzt, so beträgt die Wärmetönung das Dreifache der Constanten. Der Unterschied rührt daher, dass die Wärmetönung beim Lösen des Hydrats der Salpetersäure grösser ist, als diejenige der Jodsäure, nämlich nach meinen Untersuchungen:

$$(J^2 O^6 H^2, Aq) = -4340^c \text{ und } (N^2 O^6 H^2, Aq) = +15000^c,$$

woraus dann:

$$(J^2 O^6 H^2, Aq) - (N^2 O^6 H^2, Aq) = -19340^c,$$

d. h. gleich der Constanten selbst.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Bildungswärmen der Hydrate an und für sich schon die Constante enthalten, denn:

$$(J, O^3, H) = 57880^c = 3 . 19293^c$$
$$(N, O^3, H) = 18980 = 1 . 18980.$$

Da ferner die Neutralisationswärme der Salpetersäure und der Jodsäure gleich gross ist, so wird auch die Substitution von 2 Atomen Stickstoff durch 2 Atome Jod in der wässrigen Lösung eines salpetersauren Salzes, z. B. des Kaliumnitrats, wodurch dieses in Kaliumjodat übergeführt wird, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, die das Dreifache der Constanten ist; in der That ist:

$$(J^2, O^6, K^2, Aq) - (N^2, O^6, K^2, Aq) = 58540^c = 3 . 19513^c.$$

11) Schwefel und Stickstoff. Vergleichen wir die Bildungswärme der schwefligen Säure mit derjenigen der Untersalpetersäure, sowohl für die Körper im gasförmigen, als auch im condensirten Zustande und in der wässrigen Lösung, so erhalten wir ganz ähnliche Resultate. Es ist nämlich:

gasförmiges Produkt	(S,O^2)	= 71070° F.	(N,O^2)	= — 24630° B.
Condensationswärme	$1.SO^2$	= 6200 Th.	$1.NO^2$	= + 4330 B.
Absorptionswärme. . . .	(SO^2,Aq)	= 7700 Th.	(NO^2,Aq)	= 7750 Th.
flüssiges Produkt	(S,O^2)	= 77270	(N,O^2)	= — 20300
wässerige Lösung	(S,O^2,Aq)	= 78770	(N,O^2,Aq)	= — 16880.

Es bezeichnet F: Favre, B: Berthelot und Th: Thomsen. Bezüglich des Werthes (N,O^2) und der übrigen in dieser Abhandlung besprochenen Werthe der Stickstoffoxyde siehe meine vorhergehende Abhandlung in diesem Jahrg. der Berichte. Man erhält dann:

die gasförmigen Säuren	(S,O^2)	— (N,O^2)	= 95700 = 5 . 19140°
- condensirten -	(S,O^2)	— (N,O^2)	= 97570 = 5 . 19514
- wässerigen Lösungen	(S,O^2,Aq)	— (N,O^2,Aq)	= 95650 = 5 . 19130

Eine Substitution von Schwefel an die Stelle des Stickstoffs in der Untersalpetersäure, Atom für Atom, zeigt demnach eine Wärmetönung, die das 5fache der Constanten ist, man mag die gasförmigen, die condensirten oder die in Wasser gelösten Körper vergleichen.

12) Sauerstoff und Wasserstoff. Die Wärmetönung bei der Substitution des Wasserstoffs durch Sauerstoff lässt sich sowohl aus den Stickstoffverbindungen, als aus den Kohlenstoffverbindungen ableiten. Wird in der gasförmigen salpetrigen Säure N^2O^3 oder in einer wässerigen Lösung derselben der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht Ammoniak N^2H^6 oder eine wässerige Lösung desselben. Werden ferner in einer wässerigen Lösung von Salpetersäure zwei Atome Sauerstoff durch vier Atome Wasserstoff ersetzt, dann entsteht eine Lösung von Ammoniumhydrat; denn $NO^2.OHAq$ giebt $NH^4.OHAq$. Diesen Substitutionen entsprechen folgende Wärmetönungen:

Gase	(N^2,H^6)	— (N^2,O^3)	= 119480° = 6.19913°
wässrige Lösungen	(N^2,H^6,Aq)	— (N^2,O^3,Aq)	= 122100 = 6.20350
	(N,H^5,O,Aq)	— (N,O^3,H,Aq)	= 77030 = 4.19258,

d. h. wird in den Stickstoffverbindungen der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, dann ist die Wärmetönung für jedes verdrängte Sauerstoffatom das 2fache der Constanten.

In den Kohlenstoffverbindungen ist es aber anders; denn während der Stickstoff zum Wasserstoff grössere Affinität hat, als zum Sauerstoff, ist das Umgekehrte der Fall mit dem Kohlenstoff. Vergleichen wir die Bildungswärme der Kohlensäure und des Sumpfgases, oder der Kohlensäure und des Essigsäuredampfes, dann erhalten wir:

$$(C, O^2) - (C, H^4) = 73200^c = 4 . 18300^c$$
$$(C^2, O^4) - (C^2, H^4, O^2) = 79690 = 4 . 19926,$$

d. h. durch Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff in diesen Kohlenstoffverbindungen wird die Wärmetönung für jedes eintretende Sauerstoffatom das 2fache der Constanten.

Auch darf es nicht mit Stillschweigen übergangen werden, dass, während die Substitution von O durch H^2 einer Wärmetönung von

$$\pm 2 . 19650^c$$

als Mittel entspricht, die Bildungswärme des Wasserdampfes selbst ist:

$$\text{Dampf } (H^2, O) = 3 . 19310^c,$$

und sie ist demnach das 3fache derselben Constanten.

13) Chlor und Wasserstoff. Die unterchlorige Säure und das Wasser entsprechen derselben Formel, und wir können den letzten Körper als durch Substitution aus dem ersteren entstanden denken, d. h. H^2O aus Cl^2O und HOHAq aus HOClAq. Nach meinen Bestimmungen (diese Berichte VI, S. 1534) ist nun:

gasförmige Produkte . . .	(H^2, O)	$-(Cl^2, O)$	$= 75970^c = 4 . 18993^c$
wässerige Lösungen	(H, O, H, Aq)	$-(H, O, Cl, Aq)$	$= 38480 = 2 . 19240.$

Die Substitution von Chlor durch Wasserstoff zeigt demnach sowohl für den gasförmigen, als den gelösten Zustand der Verbindungen eine Wärmetönung für jedes Atom Wasserstoff, die das 2fache der Constanten beträgt. Erinnern wir gleichzeitig, dass die Bildung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure von einer Wärmetönung begleitet ist, die

$$(Cl, H, Aq) = 39320 = 2 . 19660^c$$

beträgt, d. h. das 2fache der Constanten, oder derselbe Werth, welcher aus der Substitution resultirt.

14) Stickstoff und Wasserstoff. Ich werde hier die Substitution von Stickstoff durch Wasserstoff in den Stickstoffoxyden besprechen. Wird in dem geschmolzenen Salpetersäureanhydrid N^2O^5 jedes Stickstoffatom durch 5 Atomen Wasserstoff ersetzt, so entstehen 5 Mol. Wasser; da nun

$$\text{für flüssige Produkte } \begin{cases} (N^2, O^5) = -40360^c \text{ Berthelot,} \\ (H^2, O) = +68360 \text{ Thomsen,} \end{cases}$$

so entspricht der Substitution von 10 Atomen Wasserstoff anstatt 2 Atomen Stickstoff:

$$(H^{10}, O^5) - (N^2, O^5) = 20.19108^c.$$

Wird im flüssigen Salpetersäureanhydrid nur 1 Atom Stickstoff durch 5 Atome Wasserstoff ersetzt, so entsteht $NO^3H + 2H^2O$. Es ist:

$$(N, O^3, H) = 18980^c \text{ Berthelot}$$
$$(NO^3H, 2H^2O) = 4840 \text{ Thomsen},$$

und es resultirt demnach für die Substitution von 5 Atomen Wasserstoff anstatt 1 Atom Stickstoff in dem flüssigen Anhydrid:

$$(N, O^5, H^5) - (N^2, O^5) = 10.20090^c.$$

Wird in dem Salpetersäurehydrate die Hälfte des Stickstoffs durch Wasserstoff ersetzt, dann resultirt $NO^3H + 3H^2O$, und es wird die Wärmetönung:

$$(N, O^6, H^7) - (N^2, O^6, H^2) = 10.19183^c.$$

Vergleichen wir ferner die Bildungswärme der gasförmigen salpetrigen Säure mit derjenigen des Wasserdampfes:

$$\text{gasförmige Produkte} \begin{cases} (N^2, O^3) = -66060^c \text{ Berthelot} \\ (H^2, O) = 57930 \text{ Thomsen.} \end{cases}$$

Durch Substitution von 6 Atomen Wasserstoff an Stelle der 2 Stickstoffatome der salpetrigen Säure resultirt:

$$(H^6, O^3) - (N^2, O^3) = 12.19986.$$

Werden endlich im Stickstoffoxydul die 2 Atome Stickstoff durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt, dann bildet sich Wasserdampf, und der Reaction entspricht eine Wärmetönung:

$$(H^2, O) - (N^2, O) = 4.19061^c.$$

In allen diesen Reactionen, wo Stickstoff durch Wasserstoff substituirt wird, entspricht jedem eintretenden Wasserstoffatom eine Wärmeentwickelung, welche das 2-fache der Constanten ist, es mag das Stickstoffatom durch 1, 3 oder 5 Atome Wasserstoff substituirt werden.

Wir können auch die Bildungswärme der drei Körper Salpetrigsäureanhydrid, Ammoniak und Wasserdampf in folgender Art zusammenstellen:

		Differenz.
	$(N^2, O^3) = -66060^c$	$119480 = 6.19913^c$
	$(N^2, H^6) = +53420$	
Dampf...	$(O^3, H^6) = 173790$	$120370 = 6.20061,$

und es stellt sich dann folgendes Resultat heraus:

Wenn in dem doppelten Ammoniakmolekül die 2 Stickstoffatome oder die 6 Wasserstoffatome durch 3 Atome Sauerstoff substituirt werden, indem die gebildeten Verbindungen den Gaszustand behalten, dann ist die Wärmetönung in beiden Fällen das 6-fache der Constanten, aber im ersten Falle positiv und im zweiten Falle negativ.

15. Metallsubstitutionen. In diesen Berichten V, 178 habe ich gezeigt, dass die Wärmeentwickelung bei der Bildung wässeriger Lösungen von Sulfaten, indem Metall, Sauerstoff und verdünnte Schwefelsäure auf einander reagiren, nach den vorliegenden, zum Theil älteren Bestimmungen die folgende ist:

$(Cu, O, SO^3 Aq) = 56220^c = 6 . 18740^c$
$^*(Pb, O, SO^3 Aq) = 75550 = 4 . 18887$
$(Fe, O, SO^3 Aq) = 93860 = 5 . 18772$
$(Cd, O, SO^3 Aq) = 54280 = 3 . 18093$
$(Zn, O, SO^3 Aq) = 108460 = 6 . 18077$
$(Mg, O, SO^3 Aq) = 180920 = 10 . 18092.$

Der Stern * bezeichnet, dass das Bleisulfat als wässerige Lösung gedacht ist. Aus diesen Zahlen geht nun hervor, dass, wenn ein Metall ein anderes aus der Verbindung herausdrängt, die Wärmetönung ebenfalls als Multiplum derselben Constanten sich herausstellen muss. Werden die verschiedenen Metalle z. B. durch Magnesium aus ihren Lösungen niedergeschlagen, dann ist die Wärmetönung für

Mg und Zn	72460^c	$= 4 . 18115^c$
- - Fe	87060	$= 5 . 17412$
- - Pb	105370	$= 6 . 17562$
- - Cu	124700	$= 7 . 17814$
- - Cd	126640	$= 7 . 18090,$

und diese letzten Werthe gelten nicht allein für die Lösungen der Sulfate, sondern mit höchst geringen Aenderungen für alle andern löslichen Salze. Die Substitution von Metall durch Metall in analogen Verbindungen giebt demnach Wärmetönungen, die ebenfalls Multipla der Constanten sind.

F. Schlussbemerkungen.

Ich habe nun durch zahlreiche Beispiele aus den verschiedenen Theilen der Thermochemie dargelegt, dass analoge chemische Processe von Wärmetönungen begleitet sind, die entweder selbst Multiplen gemeinschaftlicher Constanten sind, oder deren Differenzen sich als solche Multiplen herausstellen. Man darf nicht erwarten, dass alle chemischen Wärmetönungen sich als Multiplen herausstellen; denn bei der Verbindung der Körper ändert sich oft der physische Zustand derselben, welche Aenderung das Resultat beeinflusst; nur wenn die Aenderungen sich gegenseitig compensiren, kann man bei solchen Processen die totale Wärmetönung als ein Multiplum der Constanten erwarten. Bei den Substitutionsprocessen wird aber diese Compensation oder Ausgleichung der verschiedenen Einflüsse im vollen Maasse stattfinden und das Resultat grösstentheils nur von den einander substituirenden Körpern selbst abhängig sein; deshalb zeigen aber die Differenzen zwischen den Bildungswärmen analog zusammengesetzter Körper die Multiplen der Constanten; denn diese Differenzen entsprechen eben der Wärmetönung des Substitutionsprocesses. Freilich könnte man oft die directe Verbindung zweier Körper der Molekulartheorie gemäss als eine Substitutionserscheinung betrachten, und in der That zeigt sich auch öfters, dass die Verbindungswärme zweier Körper in

genauem Zusammenhange mit derjenigen Wärmetönung steht, welche ihrer gegenseitigen Substitution entspricht; es wäre aber doch wohl zu gewagt, schon jetzt, auf Grundlage des noch stets ziemlich beschränkten Materials, das Phänomen in seiner vollen Allgemeinheit zu betrachten.

Ich habe deshalb auch in der vorliegenden Mittheilung mich ganz und gar an die nüchternen Zahlenwerthe gehalten, habe sie fast ohne Commentar gegeben und es dem aufmerksamen Leser überlassen, selbst zu urtheilen, ob das in diesen zahlreichen Beispielen besprochene Phänomen der Multiplen in der chemischen Wärmetönung mehr als eine zufällige Uebereinstimmung oder eine Illusion sei Ich selbst bin davon überzeugt, dass aus diesen Zahlen ein neues Gesetz herausleuchtet, das bei fortgesetzter Untersuchung und Vergrösserung des Materials von sehr grosser Bedeutung für die Entwickelung der Thermochemie werden kann. Schon vor 20 Jahren habe ich das Phänomen der Multiplen für die hier sub 15 besprochenen Processe nachgewiesen; die späteren Untersuchungen haben das Material bedeutend ausgedehnt und verbessert, und jede neue Untersuchung auf dem Gebiete der Thermochemie vermehrt die Zahl der Beispiele. So sehen wir denn auch hier die von Hrn. Berthelot vor Kurzem publicirten Resultate bezüglich der Bildungswärme der Stickstoffoxyde als Beispiele zur Bestätigung des Phänomens der Multiplen mit aufgeführt, während der französische Gelehrte selbst seine Resultate als dem Phänomen ganz widersprechend betrachtet hat. Da nur eine geringe Anzahl von Forschern sich mit experimentellen thermochemischen Untersuchungen beschäftigt, wächst das Material nur langsam; um desto grössere Bedeutung hat aber jedes aus neuen Untersuchungen entlehnte Beispiel für die Bestätigung der Multiplen in der chemischen Wärmetönung.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1874.

---

136. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 3. April.)

a) Ueber Jodnitrophenole.

Im Anschluss an die aus diesem Laboratorium hervorgegangenen Untersuchungen über das gebromte Phenol aus Bromsalicylsäure hat Hr. Busch das aus Chlorsalicylsäure bildbare Chlorphenol, das aus Jodsalicylsäure bildbare Jodphenol und das aus einer Nitrosalicylsäure entstehende Nitrophenol dargestellt und besonders die von diesen Verbindungen sich ableitenden Mononitroverbindungen untersucht. Wir

werden über diesen Gegenstand an einer anderen Stelle ausführlich berichten.

Zur Vergleichung der so gebildeten Phenolabkömmlinge mit den entsprechenden, unmittelbar aus Phenol bildbaren Verbindungen hat Hr. Busch ferner die Einwirkung von Jod auf die beiden aus Phenol entstehenden Mononitrophenole zunächst einer Prüfung unterzogen. Diese Beobachtungen sollen hier mitgetheilt werden, da sie in vielen Punkten von den älteren Angaben von Körner (Jahresb. 1867, S. 615) abweichen.

A. Es wurde Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45° in Eisessig gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge Jod, ebenfalls in Eisessig gelöst, gemischt und zum Gemisch die berechnete Menge Quecksilberoxyd zugegeben.

Dann wurde das Quecksilberjodid abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und der sich abscheidende Niederschlag von Jodnitrophenolen gewaschen und in verdünnter Kalilauge gelöst. Das so gebildete Kaliumsalz wurde eingetrocknet und in Alkohol aufgenommen.

Aus dieser alkoholischen Lösung schieden sich zuerst lange rothe Nadeln des α-Jodnitrophenolkaliums ab, darauf aus der Mutterlauge derselben kleine rothe Tafeln des β-Jodnitrophenolkaliums.

I. α-Jodnitrophenol $C_6H_3.J.NO_2.OH$.

Lange, gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 90—91° schmelzen und mit Wasserdampf schwer flüchtig sind.

Kaliumsalz $C_6H_3J.NO_2.OK$.

In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche rothe Nadeln.

II. β-Jodnitrophenol $C_6H_3J.NO_2.OH$.

Kurze, gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 66—67° schmelzen und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig sind.

Kaliumsalz $C_6H_3J.NO_2.OK + H_2O$.

Kleine, rothe und goldglänzende Blättchen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol und Jod entstehen also, gerade wie aus demselben Nitrophenol und Salpetersäure, zwei isomere Verbindungen.

B. Es wurde ferner in ganz gleicher Art mit Wasserdampf nicht flüchtiges, bei 110° schmelzendes Mononitrophenol mit Jod behandelt; es entstand nur ein Mononitrojodphenol, welches nach den vorliegenden Versuchen von den beiden eben beschriebenen Mononitrojodphenolen verschieden ist. Man sieht demnach, dass sich hier das Jod ebenso, wie die Salpetersäure gegen die Nitrophenole verhält. Der Grund, warum nur 2 Dinitro-, aber 3 Nitrojodphenole

hier entstehen, ergiebt sich leicht aus den Betrachtungen von Post (Diese Berichte VII, S. 331).

III. γ-Mononitrojodphenol $C_6H_3J.NO_2.OH$.

Kleine, derbe, hellgelbe Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind, bei 154—155° schmelzen und mit Wasserdampf nicht flüchtig sind.

Kaliumsalz $C_6H_3J.NO_2.OK. + \frac{1}{2}H_2O$.

Bildet lange, gelbrothe Nadeln. Das Salz krystallisirt leicht aus Wasser, noch leichter aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist.

In nahem Zusammenhange mit den vorhergehenden Versuchen stehen Untersuchungen, die Hr. W. Rogers unternommen hat. Derselbe hat Chlorsalicylsäure in eine sehr schön krystallisirende Chlornitrosalicylsäure übergeführt und eine Reihe prachtvoller Salze derselben dargestellt. Er wird ebenso Bromsalicylsäure bilden und darauf aus diesen Säuren Chlornitro- und Bromnitrophenol abscheiden. Diese verschiedenen Bildungsweisen dieser Verbindungen können dann zu gewissen Schlüssen über die Lagerung ihrer Bestandtheile benutzt werden.

---

b) Ueber isomere Benzonitranilide $C_6H_4.NO_2.NH.C_6H_5.CO$ und ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff von C. Stöver.

Als Benzanilid nitrirt wurde, um die von Hübner und Retschy beschriebene Base $C_{13}H_{10}N_2$ zu bilden, wurden zwei sehr auffällig verschieden nitrirte Benzanilide erhalten.

Wird das Gemisch der Benzonitranilide in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst ein leicht zu reinigendes, bei 199° schmelzendes α-Benzonitranilid in kleinen, farblosen Prismen aus.

Wird darauf die alkoholische Mutterlauge eingetrocknet und mit Chloroform übergossen, so bleibt fast reines α-Benzonitranilid ungelöst. Lässt man die abfiltrirte Chloroformlösung verdunsten und nimmt den Rückstand in Alkohol auf, so krystallisirt aus diesem leicht zu reinigendes β-Benzonitranilid, welches lange, hellgelbe Nadeln bildet, die in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 94—95° schmelzen.

Das α-Benzonitranilid giebt mit Wasserstoff Monobenzodiamidobenzol, welches bei 125° schmilzt. Aus dieser Verbindung kann leicht das Orthodiamidobenzol (Schmelzpunkt 140°) abgeschieden werden. Ob dieses Diamidobenzol die Orthoverbindung ist, wird nach diesen Versuchen sehr zweifelhaft, vielleicht ist dies Amid die Paraverbindung.

Das β-Benzonitranilid giebt mit Wasserstoff die Base $C_{13}H_{10}N_2$.

Es ist somit klar, dass früher bei der Darstellung der Base $C_{13}H_{10}N_2$ ein Gemisch von beiden isomeren Benzonitraniliden zum Amidiren

verwendet worden ist. Da dies Gemisch für eine Verbindung gehalten wurde, so glaubte man, das monobenzoylirte Diamidobenzol und die Base $C_{13}H_{10}N_2$ leiteten sich von einer Nitroverbindung ab. Ein derartiger Irrthum wird erleichtert durch die Eigenschaft der beiden Nitroverbindungen, aus Alkohol stets zusammen zu krystallisiren.

Man sieht, wie verschiedenartig sich hier die isomeren Verbindungen verhalten, je nach der Stellung ihrer Bestandtheile.

Auch hier könnte die Vermuthung gehegt werden, dass nur bei benachbarter Stellung der Nitrogruppe und der benzoylirten Amidogruppe der Wasserstoff die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Kohlenoxyd des Benzoyls und die damit verbundenen Umwandlungen hervorrufe.

Es muss nur noch nachgewiesen werden, welches Diamidobenzol aus dem β-Benzonitranilid gebildet werden kann.

Diese Untersuchung macht es sehr wahrscheinlich, dass auch das Acetanilid beim Nitriren zwei isomere Nitracetanilide liefert die sich in derselben Art, wie die isomeren nitrirten Benzanilide unterscheiden.

Wir werden diese Untersuchung auch auf andere Anilide ausdehnen.

---

c) Toluylendiaminsulfosäure (Diamidosulfitoluol) von J. Wiesinger.

Das Toluylendiamin lässt sich leicht durch Nordhäuser Schwefelsäure in eine Monosulfosäure überführen. Diese Säure wurde genau untersucht, erstens, um sie als ziemlich beständigen und handlichen Ausgangspunkt zur Umwandlung der beiden Amidogruppen in dieser Base zu benutzen und zweitens, um sie zu Versuchen zur Feststellung der Lage der Amidogruppen gegen einander verwenden zu können. Die Sulfosäure bildet kleine, durchsichtige Prismen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

Salze.

1) $C_6H_2(NH_2)_2CH_3.SO_2ONa, 4H_2O$.

Grosse, schiefe, farblose, leicht in Wasser lösliche Tafeln.

2) $C_6H_2(NH_2)_2CH_3.SO_2OK, H_2O$.

Lange, farblose, seideglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen.

3) $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3.SO_2O]_2Ca, 6\frac{1}{2}H_2O$.

Sechs- oder achtseitige, schiefe, derbe oder sehr zarte, durchsichtige Tafeln. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Alkohol.

4) $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3.SO_2O]_2Ba, 6\frac{1}{2}H_2O$.

Schiefe (monokline?) farblose Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5) $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3SO_2O]_2Sr, 7H_2O$.

Farblose, durchsichtige, schiefe, derbe Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind

6) $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3.SO_2O]_2Mg, 5H_2O$.

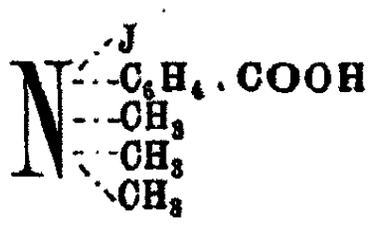
Farblose, derbe, schiefwinklige, in Wasser leicht lösliche Tafeln.

7) $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3.SO_2O]_2Mn, 3H_2O$.

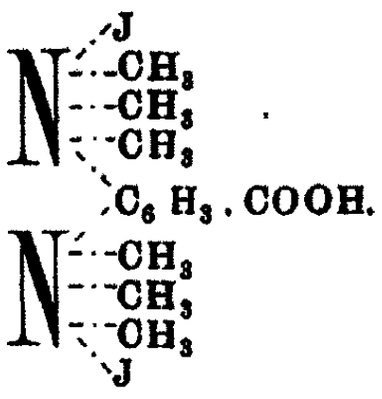
Hellrothe, schiefe, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Prismen.

8) Das Kupfersalz bildet dunkle Nadeln in der Form der Wetzsteine.

Griess hat wichtige Versuche (diese Ber. VI, 586 und VII, 39) veröffentlicht, welche zu zeigen scheinen, dass der Stickstoff der Amidogruppen in der Amido- und Diamidobenzoësäure, wie z. B. der Stickstoff in den Tetraäthylammonverbindungen, sich mit vier Kohlenstoffwerthigkeiten und einem Jodatom oder einer Hydroxylgruppe oder anderen einwerthigen Bestandtheilen verbinden kann; daher:



und



Dieselbe Eigenschaft scheint auch dem Stickstoff im Diamidotoluol zuzukommen. Es konnten aus diesem Diamid mit Jodäthyl und Kali lange, fast schwarze, metallglänzende Nadeln erhalten werden, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Wasser vertheiltes Diamidosulfitoluol entsteht eine rothbraune, krystallinische Verbindung, die in Wasser unlöslich ist.

---

137 G. A. Barbaglia: Beiträge zur Kenntniss der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXXVI.)

Es ist bekannt, dass Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure mit grösster Leichtigkeit sich additionell mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff verbinden.

Durch Darstellung des Additionsproduktes der Itacon- resp. Citraconsäure mit Cyanwasserstoff und dann folgende Umwandlung der Cyangruppe in die Carboxylgruppe hoffte ich eine Synthese der Tri-

carballylsäure und weiter, durch Einführung der Hydroxylgruppe, der Citronensäure zu bewerkstelligen.

Eine Mischung von gleichen Theilen Itaconsäure und wasserfreier Blausäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 140° bis 150° fünfzehn Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit waren im Rohre alle Krystalle verschwunden. Die erhaltene braune Flüssigkeit blieb, in eine Schale gegossen, so lange an der Luft stehen, bis die freie Blausäure abgedunstet war. Die syrupartige Masse wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen. Von 200 bis 220° ging eine ölartige, dunkelroth gefärbte Flüssigkeit über, die an der Luft nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse der deutliche Rhombenoctaëder darstellenden Krystalle, sowie ihr Schmelzpunkt von 88 bis 89°, zeigten, dass Citraconsäure gebildet war:

	Theorie.		Gefunden.
$C_5 =$	60	46.15	45.94
$H_6 =$	6	4.61	4.72
$O_4 =$	64	49.24	—
	130	100.00	

Da die oben beschriebene syrupartige Masse mit Natriumhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Ammoniakentwickelung zeigte, so vermuthete ich, dass sie das Additionsprodukt von Itaconsäure und Blausäure ($C_6 H_7 O_4 N$) enthalte, welches durch Carboxylirung die Tricarballylsäure, $C_6 H_8 O_6$, liefern würde.

Zunächst erhitzte ich die Masse mit Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bei 120°. Das entstandene Produkt wurde mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung eingedampft. Es schieden sich rhombische Prismen aus, welche bei der Analyse 45.91 pCt. Kohlenstoff und 4.62 pCt. Wasserstoff lieferten. Da ferner dieser Körper bei 160° bis 161° schmilzt, so ist er als Itaconsäure anzusprechen.

Weiter wurde der Syrup mit concentrirter Aetzkalilösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht. Die Entwickelung des Ammoniaks dauerte fast eine Woche lang. Nach Aufhören der Ammoniakentwickelung wurde mit Salzsäure angesäuert und wie vorhin mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirten glänzende, sublimirbare Prismen, deren Schmelzpunkt bei 202° lag. Die Analyse ergab: 45.99 pCt. Kohlenstoff und 4.72 pCt. Wasserstoff. Daraus folgt, dass Mesaconsäure entstanden war.

Leider ist es mir nicht gelungen, die Säure $C_6 H_7 N O_4$ (wegen ihrer Unbeständigkeit) in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Ihre Bildung scheint mir jedoch auf Grund folgender Thatsache wahrscheinlich zu sein.

Wenn die braune syrupartige Masse, nachdem sie während eines

Monate unter der Luftpumpe gestanden und dadurch geruchlos geworden war, erwärmt oder mit Aetznatronlösung behandelt wird, so entwickelt sich im ersten Falle eine grosse Menge Blausäure und im zweiten Falle lebhaft Ammoniak.

---

138. G. A. Barbaglia: Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Aceton.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXXVII.)

Wenn trocknes Chlor in trocknes und abgekühltes Aceton geleitet wird, ohne Letzteres damit zu sättigen, so entsteht, wie bekannt, hauptsächlich Monochloraceton, eine farblose, wasserhelle, schwere, bei 119° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche durch einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch charakterisirt ist und bei Einwirkung von Aetznatron intensiv, aber nur vorübergehend, carminroth wird. Bei Ausführung dieser Operation habe ich neben Monochloraceton auch noch einen festen Körper erhalten.

In 500 Gr. durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abgekühlten Acetons[1]) wurde Chlorgas in zerstreutem Sonnenlichte geleitet, bis das Gewicht der Flüssigkeit ungefähr um zwei Drittel zugenommen hatte. Dann wurde das rohe Produkt in kaltes Wasser gegossen und mit einigen Stücken Marmor neutralisirt. Schliesslich wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bildete zwei Schichten. Die untere Schicht wurde über Chlorcalcium entwässert und dann fractionirt. Der von 56 bis 100° übergehende Theil, etwa 150 Grm., welcher grösstentheils aus unangegriffenem Aceton bestand, wurde wieder mit Chlor behandelt. Das Gesammtprodukt wurde dann durch sechsmaliges Destilliren in folgende Fractionen geschieden:

bis 100	= 90 Gramme		121 bis 130	= 60 Gramme
100 - 117	= 40 -		130 - 140	= 20 -
117 - 121	= 230 -		140 - 170	= 90 -

Von dem von 117—121 gesammelten Theil wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche die Zahl 38.77 (Theorie für C^3H^5ClO = 38.27) lieferte. Danach glaube ich ihn als fast chemisch reines Monochloraceton auffassen zu können. — Dies stimmt mit den Angaben von Kriwaksin[2]) und Bischoff[3]) überein. Dagegen

---

[1]) Dasselbe war aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen. Ich benutzte den zwischen 57 und 61° siedenden Theil.

[2]) Kriwaksin, diese Berichte IV, 563. Zeitschrift d. Ch. (2) VII, 266.

[3]) Bischoff, diese Ber. Bd. V, 868.

haben Borsche und Fittig[1]), L. Glutz und E. Fischer[2]), Mulder[3]) und A. Theegarten[4]) nur Dichloraceton erhalten. Vielleicht haben diese letzteren Chemiker nicht ganz unter denselben Bedingungen gearbeitet.

Die von 140° bis 170° destillirte Flüssigkeit hatte nach einigen Stunden wunderschöne, sehr grosse Prismen abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 44° lag. Die Krystalle sublimiren leicht; an der Luft verflüchtigen sie sich. Sie lösen sich nicht in Wasser aber sehr leicht in Alkohol und in Aether. Die alkoholische Lösung zeigt sehr deutlich das Uebersättigungs-Phänomen. Die sich abscheidenden Krystalle, gut getrocknet zwischen Filtrir-Papier, sind geruchlos.

Zwei Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorbestimmungen der aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle ergaben die folgenden Zahlen:

	Theorie.		Gefunden.	
C_3	36	28.34	27.66	28.36
H^4	4	3.14	3:24	3.50
Cl^2	71	55.90	55.77	55.67
O	16	12.62	—	—
	127	100.00.		

Damit erwies sich die betreffende Verbindung als Dichloraceton.

Ein festes Dichloraceton ist bis jetzt nur von Hrn. Markownikoff[5]) durch Oxydation von Dichlorhydrin mittelst Chromsäurelösung erhalten worden. Der Schmelzpunkt dieses Körper wird bei 43° angegeben, Die Krystalle besitzen einen stechenden Geruch. Trotz dieser letzteren Eigenschaft, welche die von mir erhaltenen Krystalle nicht zeigen, berechtigt die Nähe des Schmelzpunkts zu der Annahme, dass der von mir dargestellte Körper mit dem Dichloraceton des Hrn. Markownikoff identisch sei Derselbe giebt ihm die Formel $CH^2Cl - - CO - - CH^2Cl$ und stellt es so als ein Isomeres des gewöhnlichen Dichloracetons $CH_3 - - CO - - CHCl_2$ hin. Ich habe andere Gründe, den von mir erhaltenen Körper als ein Condensationsprodukt des Dichloracetons anzusprechen.

Es wurden drei Dampfdichtebestimmungen mit dem Hofmann'schen Apparat bei 198° mit verschiedenen Mengen Substanz ausgeführt, welche folgende Zahlen ergaben:

	Theorie.		Gefunden.		
$C_3H_4Cl_2O$	= 63.5	Substanz	0.0416 gr.	0.0284 gr.	0.0110 gr.
$C_6H_8Cl_4O_2$	= 127.0	Dampfdichte	69.67 -	79.72 -	113.35 -

[1]) Borsche und Fittig, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 111.
[2]) Glutz und Fischer, Journ. f. pr. Chem. CXII. 52.
[3]) Mulder, diese Berichte V, 1007
[4]) Theegarten, Bd. VI, 897.
[5]) Markownikoff, diese Ber. VI, 1210.

Wie es scheint, ist der Körper in diesen Versuchen nicht vollkommen in Dampfzustand übergeführt gewesen, und es erklären sich daraus die Zahlen, welche, besonders dann, wenn etwas viel Substanz angewendet war, weitaus zu niedrig sind. Trotzdem scheint es mir bewiesen zu sein, dass der Körper nicht monomolekular, sondern polymolekular, und sehr wahrscheinlich dimolekular, ist. Um dies sicher festzustellen, werde ich noch eine Dampfdichtebestimmung nach der Dumas'schen Methode ausführen, namentlich aber die Zersetzungsprodukte des Körpers studiren.

Correspondenzen.

139. C. W. Blomstrand, aus Lund am 14. März.

Die Doppelsalze der schwefligen Säure waren bis jetzt bei weitem nicht so vollständig bekannt, wie es schon der nahe liegende Vergleich mit der Kohlensäure, welcher bei den ersten Versuchen darüber hauptsächlich beabsichtigt wurde, wünschenswerth machte. Aber auch ein anderer Umstand musste zum näheren Studium dieser Verbindungen einladen. Wie ich früher hervorgehoben habe (z. B. Chemie der Jetztzeit S. 355) steht die schweflige Säure als ungesättigte Verbindung auf ganz derselben Linie, wie die niedere Säure des Stickstoffs, die salpetrige Säure. Es liess sich annehmen, dass die Analogie mit dieser Säure in Bezug auf die Fähigkeit, Doppelsalze eigenthümlicher Art zu bilden sich in mehreren Fällen, als den schon bisher bekannten nachweisen lassen möchte.

Von E. Berglund liegt nun eine Untersuchung über diesen Gegenstand, im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt, vor („*Bidrag tiu kännedomen om svafvelsyrlighetens dubbelsalter och kopplade föreningar*" *Lunds univ. Årsskrift* 1873). Durch die Bestätigung der oben gedachten Annahme erlangt diese Untersuchung ihr besonderes Interesse.

Die neu beschriebenen schwefligsauren Salze werden in der Abhandlung in zwei Gruppen, gewöhnliche Doppelsalze und gepaarte Verbindungen der schwefligen Säure, vertheilt. Zu jener Reihe zählen die Alkalisalze mit Eisen, Zink u. s. w., zu dieser die Verbindungen des Kobaltoxydes.

Von Doppelsulfiten mit Monoxyden werden folgende beschrieben:

$$Am^2O, SO^2 + FeO, SO^2 + x\,aq,$$
$$Am^2O, SO^2 + MnO, SO^2,$$
$$Am^2O, SO^2 + CoO, SO^2 + x\,aq,$$
$$Am^2O, SO^2 + 3\,(NiO, SO^2) + 18\,aq,$$

$K^2O, SO^2 + 3(ZnO, SO^2) + 7\frac{1}{2}aq,$
$Na^2O, SO^2 + 3(ZnO, SO^2) + 7\frac{1}{2}aq,$
$Am^2O, SO^2 + ZnO, SO^2,$
$Na^2O, SO^2 + 3(CdO, SO^2).$

Es sind sämmtlich mehr oder minder deutlich krystallinische Fällungen, gewöhnlich durch Uebersättigen eines Salzes des betreffenden Metalles mit Alkalisulfit erhalten. Am besten krystallisirt das Nickelsalz (in grünen Nadeln). Das Kobaltsalz ist rosenroth, undeutlicher krystallinisch und oxydirt sich an der Luft sehr leicht. Bei den leichter zersetzbaren wurden nur relative Analysen ausgeführt.

Der Zusammensetzung nach sind also die Salze, wie sogleich in die Augen fällt, entweder:

$$R^2O\ SO^2 + RO, SO^2, \text{ oder } R^2O, SO^2 + 3(RO, SO^2),$$

oder atomistisch geschrieben:

$$\begin{matrix}\dot{R}.O.SO.O\\ R.O.SO.O\end{matrix}\ \ddot{R} \text{ oder } \begin{matrix}\dot{R}.O.SO.O.R.O.SO.O\\ R.O.SO.O.R.O.SO.O\end{matrix}\ \ddot{R},$$

also, wie Verf. bemerkt, mit ungerader Zahl des Sulfites von RO oder bei atomistischer Auffassung mit $\ddot{R}$ (statt SO) als mittleres Glied des Ganzen. Die einzige Ausnahme von dieser Regel machte ein Kobaltsalz $Am^2O, SO^2 + 2(CoO, SO^2) + 11H^2O$, das sich unter besonderen Umständen bildet und auch durch sehr abweichende Eigenschaften — z. B. nicht rosenrothe, sondern, wie die folgenden Verbindungen, gelbe Farbe — auszeichnet.

Von Sesquioxyden wurden nur einige basische Salze erhalten, nämlich:

$$2(K^2O, SO^2) + FeO, SO^2 + Fe^2O^3, SO^2 \text{ und}$$
$$K^2O, SO^2 + Cr^2O^3, SO^2,$$

oder atomistisch etwa:

$$K^4.O^4.(SO)^4.O^4.Fe.O^2.Fe \text{ und}$$
$$K^2.O^2.(SO)^2.O^2.CrO^2.$$

Ganz anderer Art und, wie schon oben erwähnt, unter der Bezeichnung gepaart als besondere Klasse unterschieden, sind endlich die Doppelsulfite des Kobaltoxydes oder des 6-atomigen Kobalticums. Die eigenthümliche Vorliebe dieser Modification des Kobalts (vergl. z. B. Ch. d. Jetztzeit S. 280 u. ff.), die ungesättigten Stickstoffcomplexe N^2O^3, NH^3, NC, und zwar mit so eigenthümlicher Festigkeit zu binden, dass hierbei, wenigstens was die zwei letzteren betrifft, von altersher von zusammengesetzten Radicalen die Rede gewesen ist, tritt auch bei der schwefligen Säure sehr augenfällig hervor. Die Versuche von Geuther, wonach Kobaltoxyd theilweise Alkali aus den alkalischen Sulfiten verdrängt, bewiesen allerdings die grosse Verwandtschaft dieses Oxydes zu der schwefligen Säure; die volle Be-

deutung dieser Art von Verbindungen liess sich jedoch keineswegs aus diesen einzelnstehenden, ziemlich regellos basischen Salzen einsehen.

Die allgemeine Formel der fraglichen Salze, die sich am einfachsten „kobaltschwefligsaure Salze" benennen lassen, ist:

$$3(R^2O, SO^2) + Co^2O^3, 3SO^2$$

oder atomistisch geschrieben:

$$R^6 . O^6 . (SO^2)^6 Co.$$

Der Ausgangspunkt ist das Ammoniumkobaltosumsalz:

$$Am^2O, SO^2 + 2CoO, SO^2 + Co^2O^3, 3SO^2 \text{ oder}$$
$$Am^2Co . O^6 (SO^2)^6 Co + 14 aq.$$

Das Salz entsteht, wenn die ammoniakalische, an der Luft braungefärbte Lösung eines Kobaltsalzes (z. B. Chlorid oder Acetat) mit schwefliger Säure gesättigt wird. Das Salz scheidet sich schon während der Einleitung des Gases als undeutlich krystallinische, gelbliche Fällung ab. Das Gelingen des Versuches beruht in hohem Grade auf dem richtigen Abpassen des Oxydationsgrades der Lösung.

Bei länger fortgesetzter Oxydation, wie es schien, wurde aus der Mutterlauge ein ammoniumreicheres Salz erhalten;

$$Am^4Co . O^6 . (SO^2)^6 Co + 8 aq.$$

Es bildet kleine, scharf ausgebildete rhombische Krystalle von brauner Farbe. Es ist, wie das vorige, kaum in Wasser, bei feiner Vertheilung leicht in Säuren löslich.

Aus der Lösung des ursprünglichen Salzes in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure lassen sich andere Salze der combinirten Säure erhalten durch Zusatz von freiem Alkali, Acetat, Nitrat u. s. w. Sie bilden meistens ganz amorphe, voluminöse, in Wasser unlösliche, röthlich gelbe Fällungen. Untersucht wurden:

$$K^4Co . O^6 . (SO^2)^6 Co$$
$$Ba^3 . O^6 . (SO^2)^6 Co$$
$$Ca^3 . O^6 . (SO^2)^6 Co$$
$$Co^3 . O^6 . (SO^2)^6 Co$$
$$Bi^2 . O^6 . (SO^2)^6 Co$$
$$Ag^4Co . O^6 . (SO^2)^6 . Co$$
$$Ag^6 . O^6 . (SO^2)^6 . Co.$$

Die Salze enthalten ausserdem Wasser, z. B. das Barytsalz 12 aq, das Kobaltsilbersalz 9 aq. Es ist aber bisher wegen der Beschaffenheit der Salze und der beziehungsweise viel geringeren Bedeutung des Wassers keine besondere Rücksicht darauf genommen und bei öfters relativer Analyse nur Schwefel und Metalle genauer bestimmt worden.

Die kobaltschweflige Säure $H^6 . O^6 . (SO^2)^6 Co$, die allerdings beim Lösen in stärkeren Säuren als solche abgeschieden werden muss, lässt sich jedenfalls nicht in fester Form erhalten. Das Silbersalz giebt z. B. mit HCl eine gelbbraune Lösung, woraus unter Abgabe

von schwefliger Säure nur Oxydoxydulsalz (kobaltschwefligsaures Kobaltoxydul) erhalten werden kann.

Die vollständige Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geht besonders bei den ganz unlöslichen Salzen auch mit rauchender Salpetersäure nur schwierig von Statten.

Wie aus den Formeln erhellt, sucht Berglund die feste Bindung dadurch zu erklären, dass er den Schwefel 6-atomig und unmittelbar an Kobalt, wie bei den organischen Sulfonsäuren an Kohlenstoff, gebunden annimmt. Durch Versuche lässt sich jedoch allerdings hier in keiner Weise entscheiden, ob demgemäss die Formel:

$$Co(\overset{VI}{S}O^3 . O . R)^6,$$

wonach der Schwefel selbst, oder, wie bei den gewöhnlichen Amphidsalzen, die Formel:

$$Co . (O . \overset{IV}{S}O . O . R)^6,$$

wonach Sauerstoff den Zusammenhang vermittelt, die unzweifelhaft richtigere sei. Sei aber dem, wie es wolle, den Eigenschaften nach, wenn auch nicht im ganzen Baue des Complexes, bieten diese kobaltschwefligsauren Salze ein unverkennbares Analogon zu kobaltsalpetrigsauren, und ebensowohl wie bei diesen (vgl. z. B. l. c. S. 413) dürfte wenigstens nicht von zufälligen molekularen Zusammenlagerungen von öfters drei einfachen Salzen die Rede sein können.

Durch die Untersuchungen über Verbindungen des Berylliums von A. Atterberg in Upsala („*Undersökningar öfver metallen Berylliums föreningar*" Vet. Aks. Handl. Bd. 12) werden verschiedene neue Beiträge geliefert zur genaueren Kenntniss dieses in vielerlei Hinsicht eigenthümlichen Metalles, ältere Angaben in mehreren Punkten berichtigt und auch in Bezug auf Verbindungen, die vom Verf. keiner besonderen Untersuchung unterworfen sind, wenigstens kurz angeführt. Ein vollständigeres Bild des Metalles, als früher möglich war, wird also dadurch gegeben, wenn auch allerdings die viel besprochene Frage über die wahre Auffassung des Berylliums keineswegs dadurch endgültig entschieden wird, vielmehr noch unklarer erscheint, als sie in letzter Zeit erschienen ist.

In den einleitenden Bemerkungen wird zunächst hervorgehoben, dass sich die Beryllerde durch die leichte Entstehung basischer Salze als schwache Base kennzeichnet. Die Zusammensetzung der basischen Salze, wovon mehrere in Wasser löslich sind, ist sehr wechselnd.

Neben den am leichtesten zu erhaltenden und überhaupt beständigsten 2-basischen, werden auch 3-basische, 7—8-basische bis 13 (14-) basische als besondere Reihen unterschieden. Hauptsäch-

lich nach Versuchen über die Fällbarkeit oder Nichtfällbarkeit mit löslichen 2- und 3-basischen Beryllsalzen werden die Säuren in Bezug auf ihr Verhalten zum Beryllium in folgende Gruppen vertheilt:

1) Neutrale, wie auch 2- und 3-basische Salze, löslich: HCl, HBr, HJ, HSCy, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Ameisen- und Essigsäure.

2) Neutrale und 2-basische Salze löslich, 3-basische (unlöslich oder) werden durch kaltes Wasser zersetzt: Schwefel-, Selen-, Jod-, Oxalsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Wein- und Citronsäure.

3) Neutrale, löslich, auch 2-basische, unlöslich: Selenige Säure, Bernsteinsäure, Ferrocyan-, Fluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure.

4) Neutrale Salze, unlöslich und leicht darstellbar: Ueberjod- und Phosphorsäure, Benzoësäure.

In Bezug auf die rationelle Zusammensetzung der basischen Salze hebt Verf. als dabei maassgebend den Umstand hervor, dass die Salze bei 100° regelmässig eben diejenige Menge von Wasser enthalten, welche der Menge des neutralen Salzes und des überschüssigen Oxydes entspricht, wie z. B. in den 2-, 3- und 8-basischen Sulfaten:

$$BeO, SO^3 + 2H^2O$$
$$2BeO, SO^3 + 3H^2O = BeO, SO^3, 2H^2O + BeO, H^2O$$
$$3BeO, SO^3 + 4H^2O = BeO, SO^3, 2H^2O + 2(BeO, H^2O)$$
$$8BeO, SO^3 + 9H^2O = BeO, SO^3, 2H^2O + 7(BeO, H^2O).$$

Es wird hieraus der Schluss gezogen, dass die basischen Beryllsalze (sowie demgemäss andere ähnlicher Art) als molekulare Verbindungen des neutralen Salzes und des Hydrates (resp. Oxydes) aufzufassen seien.

Der speciellen Beschreibung entnehme ich Folgendes:

In Betreff der freien Beryllerde wird die Angabe Schaffgotsch's, dass die Erde beim Glühen mit Alkalicarbonat Kohlensäure austreibt, als fehlerhaft bezeichnet. Kohlensäure wird nicht abgeschieden. Der von S. erhaltene Gewichtsverlust lässt sich aus Verflüchtigung von Natriumcarbonat erklären. Auch die Angabe Debray's, dass die Erde sich in schmelzendem Alkali leicht löst, findet Verf., wie früher Weeren, unstatthaft.

Das Hydrat entspricht bei 100° der Formel $Be.O^2.H^2$, frisch mit Ammoniak gefällt: $3Be.O^2.H^2 + 7H^2O$, aus Alkaliösung beim Kochen abgeschieden: $3Be.O^2.H^2 + H^2O$.

Neben dem neutralen Chloride $BeCl^2 + 4H^2O$ werden die basischen Chloride angeführt, nämlich: $3BeCl^2 + 2BeO^2H^2$, $BeCl^2 + 3BeO^2H^2$, beide jedoch nur in Lösung, jenes in verdünnter, dieses in concentrirter, bestimmt, und das unlösliche $BeCl^2 + 12BeO^2H^2 + 10H^2O$, ferner Doppelsalze mit $SnCl^4$, $HgCl^2$ und $AuCl^3$.

Von Blutlaugensalz wird Berylliumsulfat nicht gefällt; aber in der Wärme setzt sich bald Berlinerblau ab (aus der freigemachten

Säure entstanden). Nur bei Zusatz von Ammoniak konnte ein basisches Ferrocyanid farblos erhalten werden.

Das neutrale Nitrat zur Analyse brauchbar darzustellen, gelang Verf. nicht. Beim Abdampfen entstehen basische Salze. Noch leichter zersetzt sich das Chlorat (unter Abgabe von Chlor). Das Perchlorat mit $4H^2O$ liess sich in nadelförmigen, deliquescenten Krystallen erhalten. Das Perjodat $3BeO, J^2O^7 + 11$ oder $13H^2O$ ist fast unlöslich in reinem Wasser.

Das Sulfat $BeO^2SO^2 + 4H^2O$ verliert bei 100° die Hälfte der ganzen Wassermenge. Die Zusammensetzung der basischen Salze ist schon oben erwähnt worden. Von Doppelsalzen werden beschrieben: das Kalisalz: $K^2O^2SO^2 + BeO^2SO^2 + 2H^2O$ (wie es früher Awdejew angegeben hat), das Ammoniumsalz entsprechender Zusammensetzung, das Natriumsalz: $3BeO^2SO^2 + 2Na^2O^2SO^2 + 12H^2O$, endlich ein saures Kalisalz: $BeO^2SO^2 + K^2O^2SO^2 + 2KHO^2SO^2 + 4H^2O$. Isomorphe Mischungen mit Sulfaten der Magnesiummetalle, wie sie Klatzo beschrieben hat, konnten wenigstens nicht mit Kupfer und Eisen erhalten werden (bekanntlich von Marignac ebensowénig). Beim Mangan blieb das Resultat zweifelhaft.

Das Selenat entspricht der Zusammensetzung nach dem Sulfate. (Das interessante krystallographische Verhalten dieser Salze, jenes rhombisch, dieses quadratisch, aber dennoch in Mischungen einander isomorph vertretend, ist durch frühere Untersuchungen von Topsöe (Ber. d. kgl. Dän. Wiss. Ak. Bd. 66) bekannt geworden. Das Selenit geht sehr leicht in unlösliche basische Salze über, das Chromat ebenso.

Hinsichtlich der Phosphate wurde, in geradem Widerspruch mit den Angaben von Scheffer, aus einer Lösung des neutralen Berylliumsulfates durch gewöhliches Natriumphosphat neutrales Phosphat $Be^3 . O^6 . 2PO + 7H^2O$ ausgefällt. Scheffer wollte bei Anwendung einer Lösung des bei 120—150° eingedampften Nitrates, das doch jedenfalls basisch sein muss, ein saures Phosphat erhalten haben, was aus der den Versuchen des Verfassers zufolge ganz unbrauchbaren Analysirungsmethode — mittelst Eisenchlorid und Natriumacetat — erklärt wird.

Von Oxalaten werden nur basische Salze, ein lösliches und ein unlösliches, näher beschrieben. Das neutrale Oxalat, sowie das Succinat und Tartrat, die beide analysirt wurden, krystallisiren nur schwierig aus syrupdicker Lösung in undeutlichen Krystallen.

Schliesslich wird die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, dass sich in mehreren wohl markirten und leicht darstellbaren Verbindungen die Dreizahl geltend macht, z. B. in

den Hydraten $3BeO^2H^2 + 7H^2O$
$3BeO^2H^2 + H^2O$,
dem Perjodate $Be^3O^6\,2JO^2 + 11H^2O$,
dem Doppelsalze $3BeO^2SO^2 + 2Na^2O^2SO^2 + 12H^2O$ u. s. w.

Es könnte daraus der Schluss gezogen werden, dass die Beryllerde nicht, wie man jetzt gewöhnlich annimmt, BeO, sondern wirklich, wie man früher annahm, Be^2O^3 sei ($Be^2O^6H^6 + H^2O$ u. s. w.). Es wird wohl, bemerkt der Verf., zur Entscheidung der Frage die Bestimmung der spec. Wärme des Metalles nöthig sein.

Prof. A. E. Nordenskiöld in Stockholm hat neuerdings (öfversigt af Vet. Aks. Handl. 1873 No. 7, S. 3) einen sehr interessanten Aufsatz „über den Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform" mitgetheilt, worin er sich die Aufgabe stellt zu beweisen, dass dieser Einfluss, wie bei den additionellen Verbindungen überhaupt, viel geringer ist, als gewöhnlich angenommen wird.

Zuerst werden einige Bemerkungen vorausgeschickt, um den allgemeinen Begriff der Isomorphie in's Klare zu stellen.

Nennt man im gewöhnlichem Sinne des Wortes diejenigen Körper isomorph, welche bei atomistisch übereinstimmendem Bau demselben Krystallsysteme angehören und gleiche oder nahezu gleiche Axelconstante haben, so wird der Name homoiomorph (Laurent's „isodimorph" hat schon eine andere Bedeutung erhalten) für solche Substanzen vorgeschlagen, welche sowohl in der chemischen Constitution, wie in Bezug auf Grundform und Axelconstante nahe übereinstimmen, aber dennoch in verschiedenen Systemen krystallisiren.

So wären z. B. die Feldspatharten, die Augitvarietäten u. s. w. homoiomorphe Gruppen, der Kalkspath ist isomorph mit Eisenspath, homoiomorph mit Arragonit und Witherit u. s. w. (Wie sich diese Art von Isomorphie aus der ursprünglichen Form der Moleküle, welche den Krystall bilden, herleiten lässt, hat Nordenskiöld schon vor längerer Zeit (1857) in einem Aufsatze über Isomorphie und Dimorphie in sinniger Weise zu zeigen gesucht.

Ferner wird der Satz aufgestellt — und diesen zu beweisen ist der eigentliche Gegenstand der Untersuchung —, dass man bei vielen Körpern theils einen „Kernbestandtheil" zu unterscheiden hat und theils einen „Additionsbestandtheil", welcher — und zwar wahrscheinlich, weil er den Kernmolekülen gleichförmig zwischengelagert ist — auf die Krystallform der Verbindung beziehungsweise wenig Einfluss ausübt.

Es wird demnach z B., was vielleicht noch etwas dreist erscheinen muss, in der Feldspathgruppe Anorthit als der Kernbestandtheil, Kieselsäure als der additionelle unterschieden:

Anorthit	. $(\dot{R}\dot{R})\,\ddot{Si} + \dddot{R}\,\ddot{Si}$	
Labrador	. . . . .	$+\,\ddot{Si}$
Andesit	. . . . .	$+\,2\ddot{Si}$
Oligoklas	. . . . .	$+\,2\frac{1}{2}\,\ddot{Si}$
Albit	. . . . .	$+\,4\ddot{Si}$
Orthoklas	. . . . .	$+\,4\ddot{Si}$.

Die verschiedenen Staurolithvarietäten lassen sich als Verbindungen auffassen von dem gemeinschaftlichen Kerne $\dddot{R}\,\ddot{Al} + \dddot{R}\,\ddot{Si}$ mit 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$ oder $4\,\ddot{Si}$, u. s. w.

Die Verbindungen mit Krystallwasser wären ihrerseits nur ein besonderer, aber sehr wichtiger Fall dieser Verbindungsart, und es wird demnach, den eigentlichen Gegenstand noch näher betreffend, folgender Satz aufgestellt:

„Ohne Rücksicht auf die Menge von Additions- oder Krystallwasser sind Krystalle, die denselben Kernbestandtheil haben, in der Regel homoiomorph."

Von den aus 13 verschiedenen Gruppen zur Stütze dieses Satzes in Tabellenform mitgetheilten thatsächlichen Belegen, mit Angabe des Krystallsystems, der gelegentlich gewählten Grundform und des Axenverhältnisses der Substanzen, führe ich nur beispielsweise einige Sulfate an:

Na^2SO^4	Rhomb.	$\overline{p}\frac{1}{3}$	$b:c:a = 1:1.267:1.6905$
$Na^2SO^4 + 10H^2O$	Monokl.	$+\ -3p$	$a:b:c = 1:1.2638:1.6974$
$CaSO^4$	Rhomb.	$2p$	$b:a:c = 1:3.3122:1.4048$
$CaSO^4 + 2H^2O$	Monokl.	$+p, -2p$	$b:a:c = 1:1.2411:1.4134$.

Eine kleinere Mittheilung von Nordenskiöld „über die Krystallform des Cerites" *(Oefvers af Wet. Aks. Förh.* 1873 No. 7 S. 13) kann nicht umhin, des Gegenstandes selbst wegen ein gewisses allgemeineres Interesse darzubieten. Von Chemikern, wie von Mineralogen weiss ein jeder, wie dieses merkwürdige Fossil an dem einzig bekannten Fundorte in ziemlich bedeutenden derben Massen auftritt. Mit Ausnahme einiger von Haidinger erwähnten, nicht weiter bestimmbaren, kurzen, 6-seitigen Prismen sind niemals Krystalle angetroffen, bis vor Kurzem Nordenskiöld, nach langem, ganz vergebnchem Suchen, in der Sammlung der Bergschule auf eine alte Mineralstufe, bezeichnet: „*Wismuthglants och grön koppurmalm uti Tungsten* (spec. min. ♂) *och svart Skörlberg. Westmanland. Bastnäs. Gr. 1746*", aufmerksam wurde und darin, in Wismuthglanz eingeschlossen, neben kleinen Krystallen Allanit (augenscheinlich das schwarze Schörlberg)

auch deutliche Krystalle von Cerit („*Bastnäs Tungsten*" = Schwerstein) auffand.

Die Krystalle bilden chondroditähnliche Körner, höchstens von der Grösse einer Erbse, durch zahlreiche Flächen abgerundet. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, a : b : c = 1 : 0.9988 : 0.8127, mit ∞ p, ∞ $\bar{p}$ $\frac{1}{2}$, ∞ $\bar{p}$ ∞, ∞ p ∞, $\bar{p}$ ∞, unter den vielen vorhandenen Flächen am besten ausgebildet. In Bezug auf die näheren krystallographischen Bestimmungen muss ich auf das Original verweisen.

Dass es sich wirklich um Cerit handelte, wurde durch Analyse (von T. Nordström) ausser Zweifel gesetzt. Dass der Cerit etwas Fluor enthält, was die äussere Aehnlichkeit mit Chondrodit zu muthmassen veranlasste, wurde qualitativ nachgewiesen.

Es wird schliesslich die Bemerkung gemacht, dass der sehr wechselnde Wassergehalt (3.5—9 pCt.) wahrscheinlich nicht ursprünglich ist. Es wäre dann der Cerit, wasserfrei genommen, sowohl stöchiometrisch, wie krystallographisch mit dem Olivin isomorph:

Olivin $(\dot{M}g, \dot{F}e)^2 \ddot{S}i$ rhomb. a : b : c = 1.0729 : 1 : 1.2528

Cerit $(\dot{C}e, \dot{L}a, \dot{D}i, \dot{F}e)^2 \ddot{S}i$ rhomb. a : b $\frac{2}{3}$ c = 1,0015 : 1 : 1.2206.

„Untersuchungen über Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen" ist der Titel einer grösseren Abhandlung von O. Pettersson in Upsala, deren erster Theil im Ber. der Wissenschaftssocietät (Nova Acta doc. So. Ups. Ser. III) vor Kurzem erschienen ist. Weil die Abhandlung in deutscher Sprache abgefasst ist, habe ich um so mehr Anlass, bei der Auseinandersetzung des Inhaltes mich in grösster Kürze zu fassen.

Nachdem in der Einleitung die Bedeutung der Begriffe Molekular-, Aequivalent- und Atomvolum festgesetzt worden und der wichtige Unterschied zwischen dem „ursprünglichen" (direct aus dem Atomgewicht und dem sp. Gewicht hergeleiteten) und dem „condensirten" (in den Verbindungen anzunehmenden) Atomvolumen hervorgehoben ist, geht der Verfasser zu einer sehr eingehenden Besprechung der Methoden für die Bestimmungen des sp. Gewichts über.

Wie gewöhnlich bei in Wasser löslichen Körpern, wurde die Substanz zuerst in der Luft, nachher in Benzin gewogen.

Die hauptsächliche Fehlerquelle bei diesen Bestimmungen, nämlich das Adhäriren der Luft an der festen Substanz, scheint bisher nicht hinreichend beachtet worden zu sein. Das blosse Umrühren, worauf man sich, wo die Substanz kein Aufkochen der Flüssigkeit verträgt, vorher beschränkt hat, ist ganz unzureichend, um die Luft auszutreiben. Es gelang nur, wenn auch dann nicht ganz vollständig, bei Anwendung der Luftpumpe, indem das kleine, die Substanz enthaltende Glasgefäss mit Benzin gefüllt, unter die Glocke gebracht und die Luft vorsichtig evacuirt wurde.

Die grössere Zuverlässigkeit dieser Methode wurde auch dadurch bewiesen, dass die Beschaffenheit der Substanz als feines Pulver, in Splittern oder als ganze Krystalle keinen merkbaren Einfluss auf das Resultat ausübte. Dass dies bekanntlich sonst der Fall ist, beruht also augenscheinlich nicht, wie z. B. von Schrauf (Lehrb. d. phys. Mineralogie) angenommen wird, auf einer Verdichtung der Flüssigkeit durch das feine Pulver, sondern auf der geringeren Fähigkeit des Pulvers, die Luft auf sich zu condensiren. Auch besitzen verschiedene Substanzen diese Fähigkeit in sehr verschiedenem Grade.

Die in fraglicher Hinsicht untersuchten Salze waren die verschiedenen Alaune (mit sämmtlichen Alkalimetallen, Fe^2, Al^2, Cr^2, Schwefel- und Selensäure), ferner die einfachen schwefel- und selensauren Salze der Alkalien, des Eisen- und Aluminiumoxydes und einiger der schweren Metalloxyde, endlich einige Platindoppelsalze. Bei der nicht zu verkennenden Sorgfalt sowohl in Betreff der Reindarstellung der Substanzen, wie rücksichtlich der Bestimmung des sp. Gewichts möchten allerdings die Resultate auf besondere Genauigkeit Anspruch machen können.

Was die gefundenen Zahlenwerthe betrifft, so beschränke ich mich auf das Anführen einiger der vom Verf. daraus gezogenen allgemeinen Schlussfolgerungen.

Die Alaunarten der Selensäure haben (den Natronalaun ausgenommen) durchgehend grössere Aequivalentvolumina, als die schwefelsauren, mit Differenzen der analogen Glieder, welche von 11.1 bis 14.4 variiren.

Mit Ausnahme des Natronselensäurealauns (267.2) liegen die Aequivalentvolumina sämmtlicher untersuchten Alaune zwischen den Zahlen 270 und 298 (bei den schwefelsauren 270.8 bis 284.6, bei den selensauren 284.0 bis 297.8).

Für das Krystallwasser lässt sich in mehreren schwefelsauren Salzen dasselbe Volum (etwa 7.1 condensirt statt ursprünglich 9) herleiten.

In dem soeben erschienenen Hefte von „*Oefvers af Vet. Aks. Forhandl.*“, welches die oben erwähnten Mittheilungen von Nordenskiöld enthält, finden sich auch folgende zwei Aufsätze chemischen Inhalts:

Die academische Abhandlung von C. N. Pahl über pyrophosphorsaure Salze ist schon in einer früheren Correspondenz erwähnt worden. Es werden jetzt (l. c. S. 29) die Hauptergebnisse derselben im Auszuge mitgetheilt und ausserdem als neu dargestellte Verbindungen einige saure Salze beschrieben, nämlich das Kalksalz: $2CaO, P^2O^5 + 2H^2O, P^2O^5 + 4Aq$ und die entsprechenden von Mangan, Zink und Kobalt. Sie entstehen beim theilweisen Zersetzen

der neutralen Salze durch Oxalsäure, sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Die vorher beschriebenen Doppelsalze (von Alkalisalz = A und Metallsalz = M) werden in folgender Weise übersichtlich zusammengestellt:

1) Nach der Formel 3A + 1M: Natriumzink- und Natriumkupfersalz.

2) 2A + 1M: Kaliummangansalz.

3) 1A + 1M: Kaliumsalz mit Mn und Cu, Natriumsalze mit Mn, Zn, Cd, Cu.

4) 4A + 5M: Natriumzink-, Kaliumcadmiumsalz.

5) 2A + 3M: Natriumsalze mit Mn, Al^2 und Fe^2.

6) 1A + 3M: Natriumkupfersalz.

7) 1A + 4M: Natriumzinksalz.

J. A. Norblad, Assistent am Laboratorium des Prof. Svanberg in Upsala, beschreibt (l. c. S. 49) „einige Apparate zur Herstellung constanter und lange dauernder Gasströme und einen Heber mit constanter Ausströmungsgeschwindigkeit."

An einen guten Gasentwickelungsapparat lassen sich folgende Anforderungen stellen:

Die Gasmenge muss in gleichen Zeiträumen die gleiche sein; der Gasstrom muss sich leicht reguliren lassen und längere Zeit (mindestens 12 Stunden) ununterbrochen dauern; kein Gas darf verloren gehen, und der Apparat muss leicht gereinigt werden können.

Dass die beschriebenen Apparate weit mehr, als gewöhnlich der Fall ist, diesen Forderungen genügen, scheint jedenfalls ausser Zweifel zu sein. Sie bieten ausserdem den Vortheil, dass sie wenig Raum einnehmen und so zu sagen in einem Stück Alles enthalten, was von Nöthen ist, die Gefässe für die Säure und für das feste Material, die Waschflasche und die Vorrichtung zum Ausleeren der Flüssigkeit, was Alles dadurch möglich wird, dass die verschiedenen Theile durch eingeschliffene Pfropfen verbunden sind, welche zu gleicher Zeit als Hähne zum Oeffnen und Schliessen dienen. Nur könnten sie vielleicht, dieser Einrichtung wegen, bei etwas schwieriger Herstellung zu leicht zerbrechlich sein; aber bei gehöriger Dicke des Glases möchte dieser Uebelstand von keinem besonderen Belang sein.

Ohne die vollständigen Figuren, welche beim ersten Blicke die ganze Einrichtung klar legen, kann eine nähere Beschreibung hier nicht gegeben werden. Ich bemerke nur, dass beim Apparate für Wasserstoff und Kohlensäure das Princip des Döbereiner'schen Zünders angewandt worden ist, während zur Schwefelwasserstoffentwickelung die Säure, wie im Apparate von Ullgren, tropfenweise auf das Schwefeleisen fällt und endlich beim Chlorapparate die Salzsäure, was, so viel ich weiss, früher nicht versucht worden ist, sich

im unteren Gefässe befindet und beim Kochen als Gas den höher liegenden Braunstein durchdringt. Eine besondere Variation des Wasserstoffapparates zum Zwecke der Arsenikbestimmung nach Marsh zeichnet sich nicht am wenigsten durch Nettigkeit und sinnreiche Einrichtung bei allen Anforderungen der Zweckmässigkeit aus. Die kleine Hebervorrichtung mit Schwimmer ist z. B. zur Anwendung beim Waschen von Niederschlägen bestimmt.

Ich hoffe, nächstens über einige Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, die noch nicht abgeschlossen vorliegen, berichten zu können.

Lund, den 14. März 1874.

---

140. A. Henninger, aus Paris 25. März 1874.

Academie, Sitzung vom 9. März 1874.

Die HH. P. A. Favre und Valson haben die Dichte der Lösungen einer Reihe von Salzen, Säuren und Basen, welche auf 1 Liter Wasser 1 Aequivalent der Substanz enthalten, bestimmt und daraus die bei der Auflösung stattfindende Contraction berechnet. Sie haben ferner ermittelt, welche Volumveränderungen das Sättigen einer solchen Säurelösung mit der Lösung einer Basis begleitet. Da die Abhandlung hauptsächlich Zahlenresultate enthält, welche nicht leicht zusammengefasst werden können, so erlaube ich mir, dieselben hier nicht wiederzugeben.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille haben das Wasserstoffpalladium Graham s einer neuen Untersuchung unterworfen, nach der sie die Existenz einer bestimmten Verbindung Pd_2H annehmen, welche den Ueberschuss an Wasserstoff einfach aufgelöst enthält, während Graham das mit Wasserstoff beladene Palladium als der Formel PdH entsprechend zusammengesetzt angesehen hatte. Sie ziehen diesen Schluss aus folgenden Versuchen.

Erhitzt man Wasserstoffpalladium auf 100° in einer mit Manometer versehenen und mit der Quecksilberluftpumpe von Sprengel in Verbindung stehenden Röhre und entfernt von Zeit zu Zeit theilweise den freigewordenen Wasserstoff, so beobachtet man, dass im Anfange die Spannung des Wasserstoffs nach jedesmaligem Auspumpen rasch sinkt, dass aber bald ein Moment eintritt, wo der Druck des Wasserstoffs constant bleibt; das Wasserstoffpalladium hält alsdann 600 Volume Wasserstoff zurück, was der Formel Pd_2H entspricht.

Von diesem Momente an verhält sich also der Palladiumwasserstoff wie eine chemische Verbindung, die einer Dissociation unterliegt, d. h. er besitzt einen constanten Dissociationsdruck, während im

Anfange des Versuchs der überschüssige, einfach in der Wasserstoffpalladiumlegirung aufgelöste Wasserstoff einen bedeutend stärkeren und mit der Wasserstoffmenge rasch abnehmenden Druck verursacht hatte.

Die folgende kleine Tabelle giebt in Millimetern den Dissociationsdruck der Verbindung Pd_2H für verschiedene Temperaturen:

Temperatur.	Dissociationsdruck	Temperatur.	Dissociationsdruck.
20	10^{mm}	100	232^{mm}
30	16	110	336
40	25	120	467
50	36	130	624
60	50	140	812
70	65	150	1104
80	106	160	1475
90	160	170	1840.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Körper bei 140° vollständig dissociirt ist und oberhalb dieser Temperatur nur unter Druck existiren kann.

Hr. Terreil beschreibt ein Verfahren zur Gerbsäurebestimmung, worüber ich letzthin schon berichtet habe.

Academie, Sitzung vom 16. März 1874.

Die HH. Berthelot und Jungfleisch berichten über thermische Untersuchungen über die verschiedenen Weinsteinsäuren.

Die rechtsdrehende Weinsäure $C^4H^6O^6$ = 150 Grm. absorbirt, wenn sie bei 9°7 in 40 Theilen Wasser gelöst wird. — 3.275 Cal., bei 21° und derselben Concentration — 3.410 Cal. Die bei der Auflösung absorbirte Wärme steigt daher mit der Temperatur, während gewöhnlich bei den Salzlösungen das Gegentheil stattfindet.

Für die linksdrehende Weinsäure wurde dieselbe Auflösungswärme — 3.270 Cal. gefunden.

Bei der Auflösung der Traubensäure wurde ein viel grösserer Werth erhalten. Für $C^4H^6O^6$ = 150 Grm. — 5.420 und für die krystallisirte Säure $C^4H^6O^6 + H^2O$ = 168 Grm. — 6.90 Cal. Die Vereinigung von H^2O und $C^4H^6O^6$ ist daher von der Wärmeentwickelung 6.90 — 5.42 = 1.48 begleitet.

Die Auflösung der inactiven, nicht zerlegbaren Weinsäure ist fast von derselben Wärmeabsorption begleitet, gefunden — 5.240 Cal.

Vermischt man Lösungen von rechts- und linksdrehender Weinsäure, so tritt eine kaum bemerkliche Temperaturerhöhung ein; aber trotzdem haben die beiden Säuren sich zu Traubensäure vereinigt. Die Verfasser schliessen aus einigen sehr ingeniösen Versuchen, dass die Verbindung der beiden Säuren rasch stattfindet, dass dieselbe aber sehr wahr-

scheinli h nicht vollständig ist, und dass in der Lösung gleichzeitig Traubensäure und rechts- und linksdrehende Weinsäure nebeneinander bestehen. Ebenso findet bei der Auflösung der krystallisirten Traubensäure eine theilweise Dissociation in die beiden Componenten statt.

Bei dem Vermischen der Lösungen rechts- und linksdrehender Säure tritt eine Wärmetönung von + 0.12 Cal. ein, und hieraus berechnet sich für die Wärmetönung bei der Verbindung der beiden Säuren in festem Zustande zu fester Traubensäure die Zahl + 4.43 Cal.

Hr. Berthelot hat ferner die thermischen Constanten des zweiten krystallisirten Schwefelsäurehydrats $SO^4H^2 + H^2O$ bestimmt. Dasselbe entwickelt in krystallisirter Form bei seiner Auflösung in Wasser + 7.12 Cal., während es in geschmolzenem Zustande + 10.80 Cal. entwickelt; daraus leitet man für die Schmelzungswärme die Zahl + 3.68 Cal. ab.

Die Verbindung von SO^4H^2 mit H^2O (beide in flüssigem Zustande) zu flüssigem Dihydrat $SO^4H^2 + H^2O$ entwickelt + 6.12 Cal.; während bei der Verbindung derselben Körper in festem Zustande zu festem Dihydrat + 7.50 Cal. frei werden.

Das Dihydrat $SO^4H^2 + H^2O$ ist die beständigste der Verbindungen des Schwefelsäurehydrats mit Wasser; man gelangt zu demselben Schlusse, wenn man die Resultate von Favre über die Wärmetönungen beim Vermischen von Wasser mit Schwefelsäure und die Untersuchungen von Regnault über die Dampfspannungen der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser discutirt.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben die Verbrennungswärme der verschiedenen Arten des amorphen Phosphors bestimmt. Wie bekannt, besitzt der amorphe Phosphor verschiedene Eigenschaften, je nach der Temperatur, bei der er erhalten worden. Bei 265° bereitet, bildet er eine schön rothe Masse mit glasigem Bruch; bei 440° ist er orangefarben und von mattem Bruche; über 500° wird er von Neuem dichter und besitzt eine grau-violette Farbe; bei 580° besitzt er einen muscheligen Bruch und ist in dünnen Schichten durchsichtig. Bei dieser Temperatur scheint der amorphe Phosphor eine anfangende Schmelzung zu erleiden, und man findet häufig im Innern der Stücke Drusen von rubinrothen Krystallen.

Dieser krystallisirte rothe Phosphor besitzt bei 0° die Dichte 2.34 und entwickelt bei der Oxydation mit Jodsäure 5272 Cal. per Gramm.

Die bei 265° bereitete und von gewöhnlichem Phosphor vollständig befreite Modification hat die Dichte 2.148 bei 0° und entwickelt bei der Verbrennung 320 Cal. mehr, als der krystallisirte rothe Phosphor.

Bei 360° bereiteter Phosphor besitzt die Dichte 2.19 und eine Verbrennungswärme, welche die obige Zahl um 290° Cal. übersteigt.

Endlich bei 500° dargestellter Phosphor bietet die Dichte 2.293 dar, und bei 580° entstandener, theilweise geschmolzener amorpher

Phosphor entwickelt bei der Verbrennung 50 Cal. mehr als die rothe krystallisirte Modification.

Hr. Stanislas Meunier, auf den Troïlit (Eisensulfid einiger Meteoreisenmassen) zurückkommend, erklärt denselben als eine Varietät des Magnetkieses, $Fe^7 S^8$, und stützt sich dabei hauptsächlich auf die Thatsache, dass Troïlit oder Magnetkies das Kupfer aus Kupfervitriol nicht ausfällen, während einfach Schwefeleisen, genau wie metallisches Eisen, die Fällung des Kupfers veranlasst. Die von Hrn. Rammelsberg beobachtete Zersetzung von Chlorquecksilber durch Troïlit hat Hr. Meunier nicht erhalten können.

Ferner entwickelt Troïlit beim Behandeln mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbisulfat keine Spur Schwefelwasserstoff, während einfach Schwefeleisen bei dieser Behandlung leicht Schwefelwasserstoff liefert.

Hr. Radominski berichtet über ein zu Korarfvet bei Fahlun (Schweden) gefundenes Mineral, welches ein Fluorphosphat des Ceriums darstellt. Dasselbe bildet grosse, gelbe oder bräunliche Krystalle, deren Flächen sehr schlecht ausgebildet sind. Dichte 4.93. Salzsäure schliesst es nur unvollkommen unter Chlorentwicklung auf; Schwefelsäure und Kaliumbisulfat greifen es leicht an. Das Mineral ergab bei der Analyse:

Ceroxyd (Lanthan- und Didymoxyd)	67.40
Kalk	1.24
Magnesia	Spuren
Eisenoxyd	0.32
Phosphorsäure	27.38
Fluor	4.35
	100.69.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. März 1874.

Hr. Ivon hat vor ungefähr Jahresfrist ein Verfahren zur Harnstoffbestimmung angegeben, das sich auf die Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natrium in der Kälte gründet, und er hat einen sehr bequemen und einfachen Apparat zur Ausführung der Bestimmungen beschrieben. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer schmalen, hohen Glocke, die in $\frac{1}{10}$ Cubikcentim. eingetheilt ist und oben einen Glashahn trägt, über dem sich ein kurzes Röhrenstück von demselben Durchmesser, wie die Glocke, das ebenfalls eingetheilt ist, befindet.

Man füllt den ganzen unteren Theil des Apparats über der Quecksilberwanne mit Quecksilber, misst in dem oberen Theile 2—3 C. C. Harn ab, lässt denselben durch Oeffnen des Hahnes in den unteren Theil fliessen, wäscht etwas mit Wasser nach und füllt sodann das obere Röhrenstück mit unterbromigsaurem Natrium. Lässt man endlich letztere Flüssigkeit rasch durch Oeffnen des Hahnes in den unteren

Theil gelangen, so beobachtet man augenblicklich eine Gasentwicklung, die nach 5—6 Minuten beendet ist; man hat alsdann nur den freigewordenen Stickstoff zu messen, um den Harnstoffgehalt berechnen zu können. 0.1 Grm. Harnstoff liefern 37 C. C. Stickstoff.

Hr. Magnier hat nun dieses Verfahren einer sehr sorgfältigen Prüfung, deren Resultate er heute der Gesellschaft vorlegt, unterworfen.

Die Zersetzung des Harnstoffs ist in der That vollständig; ebenso wird aus Kreatinin der Stickstoff vollständig in Freiheit gesetzt. Harnsäure liefert in der Kälte fast genau die Hälfte ihres Stickstoffs, während bei 100° ihre Zersetzung vollständig ist. Die directe Bestimmung des Harnstoffes im Harne ist daher mit Fehlern behaftet.

Dasselbe Verfahren kann auch zur Bestimmung der Harnsäure dienen: man hat nur zuerst das vom Harne direct gelieferte Stickstoffvolumen zu bestimmen, sodann die Harnsäure durch Bleizuckerlösung auszufällen und eine zweite Stickstoffbestimmung auszuführen. Da die Harnsäuremenge gewöhnlich gering ist, so hat Hr. Magnier den Apparat Ivon's in der Art abgeändert, dass er mit einem grösseren Harnvolumen operiren kann.

Hr. Schützenberger macht eine interessante Mittheilung über die Sauerstoffabsorption durch Hefe und zeigt eine Anwendung dieser Eigenschaft zu einer sehr eleganten Demonstration der Verwandlung des arteriellen Blutes in venöses Blut durch Sauerstoffabgabe. Taucht man nämlich Blut, das in einer dünnen Membran eingeschlossen ist, in Wasser, in welchem Hefe aufgeschlemmt ist, und setzt man das Ganze einer Temperatur von 35° aus, so absorbirt die Hefe den Sauerstoff des arteriellen Blutes, und nach 1 Stunde ungefähr ist das Blut venös geworden. Beim Schütteln an der Luft nimmt es von Neuem wieder Sauerstoff auf und wird wieder arteriell.

Herr Schützenberger hat einen Apparat angefertigt, der das Phänomen des Blutlaufes noch besser versinnlicht; denn er lässt in denselben rothes (arterielles) Blut eintreten und erhält am anderen Ende schwarzes (venöses) Blut, das er von Neuem mit Sauerstoff sättigt und in den Apparat zurücktreibt.

Hr. Radominski beschreibt ein neues, von ihm in Schweden aufgefundenes Mineral (siehe oben).

Hr. Persanne hat beobachtet, dass sich beim Aufbewahren von Chloralhydrat in verschlossenen Gefässen eine gewisse Menge Chlorkohlenoxydgas bildet.

Hr. Cailliot legt der Gesellschaft die ersten Resultate einer Untersuchung über Pimarsäure und verwandte Körper vor; es ist dies die Frucht langjähriger Arbeiten, welche Hr. Cailliot mit wunderbarer Beharrlichkeit und Geduld über diesen noch wenig aufgeklärten und mit Schwierigkeiten aller Art verknüpften Gegenstand durchgeführt hat.

Die Pimarsäure, welche Laurent aus dem Terpentinharz ausgezogen hat, schmilzt wirklich, wie dieser Chemiker angegeben, bei 125°. Versucht man dieselbe aus altem Harz zu isoliren, so gelingt es nie, sie in reinem Zustande zu erhalten, und hieraus erklären sich die viel zu hohen und von einander abweichenden Resultate, welche verschiedene Chemiker erhielten.

Sie krystallisirt in mehr oder weniger gestreckten, ellipsoïdalen Formen, die sich nach einiger Zeit in achteckige Krystalle verwandeln; Hr. Cailliot beschreibt sehr ausführlich die verschiedenen Formen und Umwandlungen dieser Krystalle; es würde jedoch zu weit führen, auf die Einzelheiten einzugehen. Die Säure oxydirt sich leicht an der Luft und ist im Allgemeinen wenig beständig.

In 5.5 pCt. alkoholischer Lösung lenkt sie die Polarisationsebene des gelben Lichtes der Natriumflamme um —92°.7 ab; aber das Drehungsvermögen nimmt mit der Concentration ab; so ist dasselbe für die 25 procentige Lösung nur noch —78°.79. In Lösung in Methylalkohol oder Aether verhält sie sich ähnlich Die Lösungen in Essigäther, Benzol und Toluol drehen um —81°, und bei beiden letzteren Lösungsmitteln ändert sich das Rotationsvermögen nicht mit der Concentration. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten; sie lenkt das polarisirte Licht nur um —11.5° ab; gleichzeitig hat die gelöste Säure eine bedeutende Veränderung erlitten: sie hat sich grösstentheils in rechtsdrehende Säure, von der weiter unten die Rede sein wird, verwandelt.

Erhitzt man Pimarsäure auf 100°, so nimmt ihr Rotationsvermögen bedeutend ab und geht selbst nach einiger Zeit in eine Rechtsdrehung über. — Dieselbe rechtsdrehende Säure, die weniger löslich ist, als die linksdrehende, bildet sich beim Sieden der alkoholischen Lösung der Pimarsäure. Sie lenkt den gelben Lichtstrahl um +18.6° ab und schmilzt bei 208°. Endlich hat Hr. Cailliot eine Säure erhalten, die in halben Ellipsoïden oder in dreieckigen Formen krystallisirt, bei 153° schmilzt und das gelbe Licht um —66° ablenkt. — Hr. Cailliot übergeht bei seiner Mittheilung die Beschreibung zahlreicher Salze dieser Säuren, die er bereitet hat.

Die Versuche über den Einfluss der Lösungsmittel und der Concentration auf das Drehungsvermögen bestätigen die Untersuchungen von Hrn. Oudemans jun. über denselben Gegenstand.

Hr. Vincent hatte vor einiger Zeit angegeben, dass Ammoniak das Aceton in Aldehyd und Methylamin zerlegt; die HH. Oechsner und Pabst haben die Versuche von Vincent wiederholt und sind zu einem vollständig negativen Resultate gelangt. Sie haben die anzuwendenden Substanzen zuerst in völlig reinem Zustande bereitet und sodann festgestellt, dass sich beim Erhitzen von Aceton mit Ammoniak weder Aldehyd, noch Methylamin bildet.

141. A. Kuhlberg aus St. Petersburg vom 7./19. Februar und 7./19. März 1874.

Die Herren D. Mendelejew und Kirpitschew haben sich mit Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit der Luft beschäftigt. Der zur Anwendung kommende Druck war geringer, als der Atmosphärendruck und lag zwischen 0.5 und 650 Millimeter. Die Bestimmung des Luftvolumens wurde durch die ausgeflossene Menge des Quecksilbers bewerkstelligt, die des Druckes nach dem Baro-manometer mit constanter Oberfläche des Quecksilbers im manometrischen Theile. Die beobachteten Grössen wurden ferner corrigirt hinsichtlich der Gewichte (es wurden von 1000—45,000 Grm. Quecksilber gewogen), der Zusammendrückbarkeit des Gefässes, der Temperatur der Scala, des Quecksilbers, der Luft in der Wanne und ausserhalb derselben, der Elasticität der Gase in der Barometerleere, der Calibrirung des Meters, des Volumens des Gases im Manometer und der geschlossenen Röhre, die für den Eintritt der Gase diente und durch Quecksilber abgesperrt werden konnte. Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten allgemeinen Resultate sind folgende: 1) Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz ist ebenso wenig anwendbar für Luft bei geringem Drucke, wie für Luft bei hohem Drucke. 2) Die Luft weicht im Verhältnisse der Verminderung des Druckes immer mehr von diesem Gesetze ab, und daher widerlegen diese Beobachtungen die allgemein herrschende Meinung, dass sich die Gase nach Massgabe der Verminderung des Druckes immer mehr dem vollkommenen Zustande nähern. 3) Die Abweichungen der Luft von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei geringem Drucke sind nicht in der Art, wie sie Regnault für Drucke, die eine Atmosphäre überschreiten, fand, sondern so, wie er sie für den Wasserstoff bestimmte, und zwar nach Verhältniss der Abnahme des Druckes verringert sich das Produkt P.V (Druck und Volum). Diese Verringerung ist so bedeutend, dass, wenn man 650 Mil. P.V = 1 annimmt, man P = 0.5 Mil., P.V = 0.6 erhält. 4) Die Abweichung von dem Gesetze übertrifft bedeutend die möglichen Beobachtungsfehler.

Herr A. Schischkoff berichtet über einige Versuche, die Emulsion der Butter betreffend. Indem Hr. Schischkoff die Butter mit erwärmter Milch längere Zeit schüttelte, erhielt er eine Flüssigkeit, die das Aussehen und die Eigenschaften der frischen Milch besass und beim Stehen eine Schicht von Sahne bildete. Diese Schicht giebt nach der nöthigen Behandlung Butter, die sich von Schmantbutter nicht unterscheiden lässt. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint sowohl die natürliche, als auch die künstliche Schmantbutter bestehend aus einer Anzahl kleiner Milchkügelchen, die sich durch das mechanische Bearbeiten der Sahne genähert haben. Die Zwischen-

räume sind durch eine Lösung von Caseïn, Milchzucker und Salzen ausgefüllt. Die Weichheit der Schmantbutter für den Geschmack, der Glanz, die Elasticität und andere Eigenschaften derselben finden ihre Erklärung in einer gleichmässigen Structur derselben. Ferner weist Hr. Sch. darauf hin, dass die Milchkügelchen in der frischen Milch längere Zeit hindurch den flüssigen Zustand beibehalten, sogar bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen. Das Schlagen der Milch, niedrige Temperatur und saure Reaction bewirken das Festwerden derselben.

Herr Golubew hat Dinitroazobenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$ durch Kochen von frisch gefällter Azobenzoësäure (aus gewöhnlicher Nitrobenzoësäure) mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) erhalten. Die Dinitroazobenzoësäure krystallisirt, ist in kaltem Wasser unlöslich und schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich unter Verpuffen. Desgleichen verpuffen ihre Salze beim Erhitzen. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol und krystallisiren. Die Salze des Bariums, Cadmiums und Calciums erhält man als krystallinische Niederschläge. Der Aethyläther

$$(C_2H_5)_2C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4$$

ist ein fester, krystallinischer Körper.

Herr Dianin hat nun auch das durch Oxydation des α-Naphtols erhaltene Produkt $C_{20}H_{14}O_2$ (diese Berichte VII, S. 125) untersucht. Dieses ist ebenso wie die aus β-Naphtol erhaltene isomere Verbindung Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf dasselbe erhält man jedoch nur ein Derivat, das Dibenzoyl-α-Dinaphtol $C_{20}H_{12}(C_7H_5O.O)_2$, wie man auch die Bedingungen des Versuches abändern möge. Diese Verbindung ist weder in Alkohol, noch in Wasser löslich, löst sich sehr schwer in Benzol und krystallisirt daraus in Warzen, die aus kleinen Rhomben bestehen. Sie schmilzt bei 254°. Eine alkoholische Lösung von Aetzkali zerlegt sie vollkommen in Benzoësäure und α-Dinaphtol.

Die Herren F. Beilstein und A. Kurbatow haben den Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechenden Chlorphenolen und den gechlorten Benzoësäuren einer näheren Untersuchung unterworfen. Aus dem festen Chloranilin, das bei 231° siedet, erhielten sie vermittelst der Diazoreaction ein festes Chlorphenol C_6H_5ClO, das bei 36° schmilzt und bei 217° siedet. In der Kälte mit Salpetersäure behandelt (1 Vol. rohe HNO_3 und 2 Vol. H_2O), erhält man $C^6H^4Cl(NO^2)O$, das bei 87° schmilzt. Das Kalisalz der Sulfosäure krystallisirt in langen, verwitternden Krystallen mit $2H_2O$. Das feste Chlorphenol giebt bei Einwirkung von PCl^5 gewöhnliches Dichlorbenzol $C^6H^4Cl^2$, das bei 53° schmilzt. Aus dem flüssigen Chlornitrobenzol $C^6H^4Cl(NO^2)$ erhält man ein flüssiges Chloranilin

$C^6 H^4 Cl (N H_2)$, das bei 207° siedet und auch bei — 14° noch flüssig bleibt. Das spec. Gew. bei 0° = 1.2338. Das flüssige Chloranilin giebt ein flüssiges Chlorphenol $C^6 H^5 Cl O$, das bei 174° siedet. Mit Salpetersäure (1 Vol. rohe $H N O^3$, 2 Vol. $H^2 O$) erhält man in der Kälte 2 Nitroprodukte. Das Kalisalz der Sulfosäure krystallisirt in langen Prismen mit $1\frac{1}{2}$ $H^2 O$. Das flüssige Chlorphenol giebt mit $P Cl^5$ ein flüssiges Dichlorbenzol, das bei 179° siedet und bei — 19° nicht krystallisirt. Salpetersäure giebt zwei Nitroprodukte, ein in Nadeln krystallisirendes festes, das bei 43° schmilzt, und ein flüssiges. Das feste kann mittelst der Weith'schen Reaction in Parachlorbenzoësäure übergeführt werden.

Herr N. Tawildarow hat die Versuche Würtz's und Frapolli's über die Einwirkung von $P Br^5$ auf Acetaldehyd wiederholt und dabei die Bildung der Verbindung $C^2 H^4 O . C^2 H^3 O Br$ beobachtet. Dieser Körper kann nicht destillirt werden und giebt mit Natriumäthylat Essigsäure und Acetal. Man erhält bei dieser Reaction nicht die geringste Menge von Bromäthyliden. Schmilzt man die Produkte der Einwirkung von $P Br^5$ auf Aldehyd in eine Röhre ein und erhitzt auf 180° 10 Stunden hindurch, so erhält man unter anderen Produkten eine geringe Menge von Bromäthylen, sodass unter diesen Bedingungen sich keine Umlagerung vollzieht, wie das Carius annahm; sondern es erfolgt nach der Meinung des Hrn. T. eine sehr tiefe und complicirte Reaction.

St. Petersburg, den 17./29. März 1874.

---

142. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (12. bis 27. März).

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

Papasogli, G. Ueber Aldehydderivate des Naphtylamins. S. 137.
Guareschi, J. Einwirkung von Amiden auf Phenole. S. 140.
Derselbe. Zur Geschichte des Cymols. S. 146.
Meilly, Franz. Ueber Aconsäure. S. 153.
Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Erlangen von Dr. A. Hilger.
1. Gerichten, v. Ueber den oberfränkischen Eklogit. S. 188.
2. Derselbe. Einiges über eine Methode zur Analyse krystallinischer Gesteine. S. 200.
3. Derselbe. Ueber ein Titaneisen von abnormer Zusammensetzung. S. 205.
4. Hilger, A. Ueber abnorme Harnbestandtheile nach dem Genuss von Spargelsprösslingen. S. 208.
5. Derselbe. Löslichkeit von Tellur und Selen in Schwefelsäure. S. 211.
6. Derselbe. Ueber die quantitative Bestimmung von Jod im Harne. S. 212.

Aronheim, B. Synthese des Phenylbutylens. S. 219.

II. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 211. Heft 1 bis 5.)

III. Monatsbericht der Kgl. Preuss. Academie der Wissenschaften, Berlin.

(Jan. 1874.)

IV. Zeitschrift für analytische Chemie.

(Jahrg. XII. Heft 4.)

V. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 6.)

Nilson. Sur les sels de l'acide sélénieux. p. 253.
Franchimont. Sur la préparation de l'acide malonique. p. 255.
Schmidt. Procédé de dosage comparatif des substances tannantes. p. 256.
Terreil. Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans les diverses matières astringentes, employées dans la tannerie. p. 261.

VI. Comptes rendus.

(No. 8, 9.)

Ste. Claire-Deville. Détermination des densités de vapeur. p. 534.
Dumas. Note relative à un procédé de M. Dulong pour prendre la densité des vapeurs. p. 536.
Phipson. Note sur la distribution et la détermination du thallium. p. 563.
Derselbe. Sur la présence d'argent métallique dans la galène. p. 563.
Byasson. De l'action du chloral sur l'albumine. p. 649.

VII. Annales de Chimie et de Physique.

(Mars 1874.)

Moutier, J. Recherches sur les vapeurs émises à la même température par un même corps sous deux états différents.
Houzeau, A. Dosage volumétrique de l'arsénic et de l'antimoine.
Marchand, E. Sur un état minéralogique particulier de la silice.
Valenciennes, A. Note relative à la métallurgie du bismuth.
Carnot, A. Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France.

VIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1874.

(März. No. 9—12.)

Hartmann, H. Geographisches, Geognostisches und Bergmännisches aus dem Mormonenreiche.
Ackerman. Ueber Wärmeentwicklung beim Bessemerprocess.
Daggelt, E. Winnamuck-Bleihütte in Utah.
Burkart. Bericht über den Quecksilberhandel im Jahre 1873.
Gruner, L. Wärmeeffect und Classification der Steinkohlen.
Derselbe. Versuche mit den Sicherheitsapparaten von A. u. L. Denayrouze.
Burkart. Die Berg-, Hütten- und Salzwerks-Production Grossbritanniens und Preussens im Jahre 1872.
Simmersbach. Der Werotte'sche Siedeapparat.
Janoyer. Die Erzeugung des Bessemerroheisens und seine Umwandlung in Stahl.
Referate aus Jarolimek's Erfahrungen im berg- und hüttenmännischen Maschinen-, Bau- und Aufbereitungswesen pro 1872.
Besprechung von A. Wach's Anleit. zur Wartung stationärer Dampfkessel und Dampfmaschinen.
Inhaltsangaben aus: Kärnthner's Zeitschrift, Tschermak's mineralogischen Mittheilungen, Oesterr. berg und hüttenmännischen Jahrb., Jern-Contoret's Annalen.
Notizen: Büttgenbach, Phosphorbronze zu Wasserformen. Nachweisungsbureau für Berg- und Hütteningenieure an der Berliner Bergacademie. Patera's Quecksilberofen. Schlackenrinne für Schmelzöfen. Verminderung des Quecksilberverlustes bei der Amalgamation. St. Gotthardt's Tunnel. Neue Imprägnirmethode für Holz. Volckmann's Patent-, Schiess- und Sprengpulver. Fünfundzwanzigjährige Festfeier der deutschen geologischen Gesellschaft. Neuer Ofen der Franklin-Eisen-Compagnie in Pensylvanien. Stählerne und eiserne Bahnschienen. Dornbusch, Eisenfabrication Schwedens. Schulten's bronzene Wasserformen. Dillwyn-Smith's selbstthätiger Feuerungsapparat. Aron, Plasticität, Schwindung und andere Fundamental-Eigenschaften des Thones. Ziebarth, Feuerungsanlagen auf der Wiener Ausstellung. Koppmeier, über Brunner's colorimetrische Manganprobe. Brunfort's Glas-

wolle. Morrell's colorimetrische Eisenprobe. Whelply und Storer's Wasserofen. Crampton's rotirender Puddelofen mit Kohlenstaubfeuerung Fiedler's Condensator für Quecksilberdämpfe. Bell, Brennmaterialverbrauch in englischen Eisenhohöfen. Mène, Nutzbarmachung der Kiesrückstände. Baumwollenverpackung mit Bandeisen. Marsden's Steinbrechmaschine. Durchschnittsresultate von schwedischen Eisenhohöfen. Silber- und Bleischmelzwerk bei St. Louis. Der Wilson-Bessemerprocess. Levallois, Verbesserung in der Darstellung des Gussstahles. Haltbarkeit der Schiessbaumwolle. Anwendung des Dynamits auf der Grube Altenberg.

Berichtigungen:

No. 1.	Seite 73,	Zeile 14	v. u.	lies: „228" statt: „22.8."
No. 2.	- 113,	- 2	v. u.	lies: „15670" statt: „58670."
No. 5.	- 326,	- 5	v. u.	lies: „als Rückstand" statt: „ein Rückstand."
	- 327,	- 9	v. o.	lies: „der so gewonnene Körper" statt: „der Körper."
-	- 328,	- 7	v. o.	lies: „schmilzt und, einmal" statt: „schmilzt, und einmal."
-	- 331,	- 11	v. u.	lies: „1870" statt: „870."

Nächste Sitzung: Montag, 13. April.

Sitzung vom 13. April 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Der Präsident begrüsst die auswärtigen Mitglieder, die HH. Baeyer und Post, welche der Sitzung beiwohnen. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Alfred Raab, Apotheker, Laboratorium der Bergacademie;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Rob. Sachsse, Docent der Agriculturchemie an der Universität, Löhrsplatz 1, Leipzig,

Dr. F. Fittica, Assistent am Polytechnicum in Stuttgart,

Alb. Bonière, Orbec en Auge, Calvados, Frankreich,

Dr. Hermann Retschy, Assistent an der agronomisch-chemischen Versuchs-Station in Halle,

Adolph Schröder, stud. chem., Groner Chaussée 6, Göttingen,

Zdenko Skraup, Assistent am Universitäts-Laboratorium in Wien,

Petrieff in Odessa, technisches Laborat. der Universität.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Wislicenus: A. Strecker's Lehrbuch der organischen Chemie. Erste Liefg. 6. Aufl Braunschw. 1874. (Vom Hrn. Verf.)

Kubel — Tiemann: Anleitung zur Untersuchung von Wasser. 2. Aufl. Braunschweig 1874. (Vom Hrn. Verf. Dr. Tiemann.)

Josiah Cooke: *The Vermiculites, their crystallographic and chemical relations to the micas.* Sep.-Abdr. aus: *Proceedings of the American Academy.* (Vom Hrn. Verf.)

Polytechnisches Notizblatt, No. 6 u. 7. (Vom Herausgeber Hrn. Böttger.)

Allgemeine Deutsche polytechnische Zeitung. Jahrg. I (1873); Jahrg. II, No. 1—15. (Vom Herausgeber Hrn. Dr. Grothe.)

Festschrift zur Feier des 100jährigen Bestehens der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin. F. Dümmler's Verl. 1873. (Von der Verlagshandlung.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Monatsbericht der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Januar 1874.

Chemisches Centralblatt. No. 12, 13, 14.

Deutsche Industriezeitung. No. 13, 14, 15.
Neues Repertorium der Pharmacie. Heft 8.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1873. Novbr., Decbr.
Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften. München 1873. Heft III.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 5.
Revue scientifique. No. 39, 40, 41.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 12, 13.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 7.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 8.
Gazetta chimica italiana. Fasc. III.
The American Chemist. No. 9.

Von der Buchhandlung:
Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 6.

Mittheilungen.

143. M. Salzmann: Zur Kenntniss des Phosphams.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CLXXXVIII.)

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff waren mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen. Das Phospham wurde von Liebig und Wöhler, später von Gerhardt beschrieben, welcher letztere es durch Erhitzen von Ammoniak und Phosphorpentachlorid erhielt und ihm die Formel HPN_2 zutheilte.

Briegleb und Geuther[1]) beobachteten einen nach der Formel P_3N_5 zusammengesetzten Körper.

Pauli[2]) berichtet von einem Körper, den er durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit überschüssigem Salmiak, oder durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelblumen, amorphem Phosphor und Salmiak, oder durch Einwirkung von Calciumphosphid auf Schwefel und Salmiak erhielt.

Aus diesen Arbeiten ergiebt sich kein sicheres Resultat in Bezug auf die den Körpern zuzutheilenden Formeln, und es wurde in mir der Wunsch rege, einige die chemische Natur des Phosphams aufklärende Versuche zu machen. Leider gelang es mir trotz einer grossen Anzahl sorgfältig ausgeführter Versuche nicht, bei den Analysen übereinstimmende Zahlen zu erhalten; dennoch möchte eine kurze Notiz meiner Erfahrungen über den Gegenstand hier am Platze sein.

In einem ein Meter langen und etwa 2½ Centimeter weiten Glasrohr leitete ich scharf getrocknetes Ammoniak über mässig erhitztes Phosphorpentachlorid, bis keine Salmiaknebel mehr auftraten. Wäh-

[1]) Briegleb und Geuther, Ann. Chem. Pharm. 123, 286.
[2]) Pauli, Ann. Chem. Pharm. 101, 44.

rend der Operation, die bei Anwendung von 30 Gr. Phosphorpentachlorid etwa eine Stunde dauerte, wurde die Masse öfters mit einem Glasstab durchrührt. Nach beendigter Reaction wurde die Masse in Wasser aufgeschlämmt, filtrirt und zwei Wochen lang mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wurde; dann wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure, dann mit Kalilauge mehrere Tage digerirt, nochmals mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich noch mit Aether geschüttelt, um noch etwa vorhandenen Chlorphosphorstickstoff zu lösen, endlich scharf getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1 pCt. des angewandten Phosphorpentachlorids. Das Product stellt ein weisses, amorphes, leichtes Pulver dar, das sich sehr indifferent verhält. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, concentrirter Salzsäure, in Alkalien und verdünnter Salpetersäure; in concentrirter Salpetersäure ist es wenig, in concentrirter Schwefelsäure vollständig auflöslich und durch Alkalien nicht wieder ausfällbar. Mit Aetzkali oder Salpeter geschmolzen, wird es unter Entwickelung von Ammoniak gelöst und beim Glühen im Wasserstoffstrom in Phosphorwasserstoff, rothen Phosphor und Ammoniak zerlegt. Bei Anstellung des letzteren Versuches habe ich stets das Erscheinen eines schwarzen Rückstandes beobachtet, der aber so gering war, dass er sich der Untersuchung entzog. Die Phosphorbestimmungen wurden durch Schmelzen mit Salpeter ausgeführt, wobei sich öfters eine Feuererscheinung bemerkbar machte. Der Stickstoffgehalt wurde durch Glühen der Substanz mit Natronkalk, oder im Schiffchen im Wasserstoffstrom ermittelt, indem ich das gebildete Ammoniak als Platinsalmiak oder volumetrisch bestimmte.

Der Wasserstoff wurde durch Verbrennen mit Bleichromat bestimmt, indem der schädliche Einfluss der Untersalpetersäure durch vorgelegtes Kupfer vermieden wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
P	65.28	66.28	—	—	65.83
N	32.87	32.60	34.36	30.97	32.70
H	3.15	3.18	—	—	3.16

Ich wage es nicht, die diesen Zahlen annähernd entsprechende Formel $H_4P_3N_3$ als die richtige hinzustellen, komme vielmehr zu der Ansicht, dass die Substanz, die ich durch wochenlanges Auskochen mit verschiedenen Agentien zu reinigen mich bemühte und deren Analyse ich mit äusserster Sorgfalt ausführte, ein Gemenge verschiedener annähernd gleich zusammengesetzter Phosphorstickstoffverbindungen ist, deren Trennung durch ihre chemische Indifferenz erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

144. E. Sell und M. Salzmann: Ueber die Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CLXXXIX.)

Ueber die Einwirkung der Halogene auf Natriumäthylat liegen mehrere Arbeiten vor. Buttlerow[1]) erhielt bei der Einwirkung von Jod auf Natriumäthylat hauptsächlich Methylenjodid, Maly[2]) beobachtete bei derselben Reaction das Auftreten von Jodoform, während er bei Anwendung von Chlor neben Aldehyd und Essigsäure hauptsächlich Aethylchlorid erhielt und angiebt, dass Brom in ähnlicher Weise wirke.

Es schien uns von Interesse, die Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat näher zu studiren und sind wir zu dem Resultate gelangt, dass die Reaction, deren Endproducte nach den Verhältnissen wechseln, eine sehr complexe ist.

In einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte liessen wir Brom auf Natriumäthylat tropfen. Die Einwirkung ist sehr heftig. Jeder Tropfen wird mit zischendem Geräusch unter Erwärmung verschluckt, indem Bromwasserstoff entweicht. Zur Vollendung der Reaction wurde die Masse im Wasserbade digerirt bis sie farblos wurde, und dann im Oelbade destillirt und fractionirt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat, Molecul für Molecul, bildet sich hauptsächlich Aethylbromid, Alkohol, Essigäther und eine nicht unbeträchtliche Menge von monobromessigsaurem Aether, sodass man den Vorgang durch folgende, zugleich verlaufende Reactionen erklären kann:

$$2C_2H_5ONa + 4Br = C_2H_5Br + C_2H_3OOH + 2NaBr + HBr$$
$$C_2H_5ONa + C_2H_3O.OH + HBr = C_2H_3O.O.C_2H_5 + NaBr + H_2O$$
$$C_2H_5ONa + HBr = C_2H_5OH + NaBr$$
$$C_2H_3OOC_2H_5 + Br_2 = C_2H_2BrOOC_2H_5 + HBr.$$

Anders verhält es sich, wenn man einen Ueberschuss von Brom anwendet.

Neben Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol, monobromessigsaurem Aethyl erhielten wir alsdann als Hauptproduct eine schwere farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von süsslichem Geruch und Geschmack, deren Siedepunkt bei 150° lag und welche bei 0° zu einer Krystallmasse erstarrte.

Die Analyse ergab, dass dieselbe zweifach gebromtes Aethenbromid $C_2H_2Br_4$ war.

In diesem Falle bildet sich vielleicht zuerst Aethenbromid nach der Gleichung:

---

[1]) Buttlerow, Ann. Chem. Pharm. 107, 110.
[2]) Maly, Jahresbericht 1864, 844.

$2C_2H_5ONa + 6Br = C_2H_4Br_2 + C_2H_4O_2 + 2NaBr + 2HBr$,
das durch weitere Bromirung in den Körper $C_2H_2Br_4$ übergeht; das Auftreten der anderen Körper erklärt sich, wenn man die vorher erwähnten Reactionen ins Auge fasst.

Die von uns gemachten Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass man durch Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat die ganze Reihe der Bromsubstitutionsproducte des Aethans erhalten kann, wenn auch die Bedingungen, unter denen man ein bestimmtes Product erhält, bis jetzt nicht erforscht werden konnten.

---

145. Chichester A. Bell: Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nitrobenzanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXC.)

Aus den Versuchen von Prof. Hofmann[1]) weiss man, dass sich bei der Einwirkung des Phophorchlorids auf die Salze der aromatischen Monamine mit Ameisensäure und Benzoësäure und deren Homologen eine Reihe von Diaminen bildet, in welchen Atomgruppen von der Formel C_nH_{2n-1} oder $C_{n+6}H_{2n+3}$ mit dem Werthe von 3 Atomen Wasserstoff fungiren. Körper von ähnlicher Construction, in denen aber neben dreiwerthigen auch zweiwerthige Gruppen enthalten sind, sind später im hiesigen Laboratorium von Hrn. Hobrecker[2]) auf ganz anderem Wege, nämlich durch Reduction der betreffenden Nitroamide erhalten worden. So liefert Toluidin und Essigsäure mit Phosphortrichlorid das Aethenylditoluyldiamin, die Reduction des nitrotoluylirten Acetamids das Aethenyltoluylendiamin

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3^{III} \\ (C_7H_7)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3^{III} \\ C_7H_6^{II} \\ H \end{matrix}\right\} N_2.$$

Hr. Hobrecker hat sich begnügt, die von ihm entdeckte Reaction auf Glieder der Ameisensäurereihe anzuwenden, und es lag die Frage nahe, ob sich mit der Benzoësäure und ihren Homologen ähnliche Diamine würden erhalten lassen.

Was zunächst die Benzoësäure anlangt, so waren bereits einige Verbindungen bekannt, welche für die Lösung dieser Frage verwendet werden konnten. Ein nitrophenylirtes Benzamid ist bereits

---

[1]) Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akademie 1865, 649.
[2]) Hobrecker, Diese Berichte V, 920.

von Engelhardt[1]) durch Behandlung von Nitranilin mit Chlorbenzoyl erhalten worden, und durch die Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf Anilin hat Cahours[2]) ein phenylirtes Nitrobenzamid dargestellt. Die Bildung isomerer Körper war durch die Nitrirung des Benzanilids angedeutet, und einer dieser letzteren ist in der That in jüngster Zeit von den HH. Hübner und Retschy[3]) dargestellt und in der oben angedeuteten Richtung untersucht worden.

Die folgende kurze Notiz betrifft die von Engelhardt zuerst beobachtete Verbindung. Nitranilin (durch Reduction von Dinitrobenzol erhalten) wird von Benzoylchlorid lebhaft angegriffen; aus dem entstandenen Gemenge von Nitrobenzanilid und Nitranilinchlorhydrat wird letzteres durch siedendes Wasser ausgezogen, und das zurückbleibende Amid aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt, da es in Weingeist und auch in Benzol viel weniger löslich ist. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man auf diese Weise durchsichtige, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Krystallblätter, welche bei 152° schmelzen[4]). Durch Behandlung derselben mit concentrirten Säuren oder Alkalien wurden Benzoësäure und Nitranilin zurückgebildet. Die Analyse ergab der Formel

$$C_{18}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4 . NO_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

entsprechende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	64.46	64.4
Wasserstoff	4.13	4.51.

Die Reduction des Nitramids wurde mit Schwefelammonium bewerkstelligt. Das gebildete Product ist in seinem Habitus der vorigen Verbindung sehr ähnlich, ist aber ungleich löslicher in Alkohol. Man reinigt es am besten durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Weingeist oder aus siedendem Wasser. So gereinigt, schmilzt es bei 125°.

Die Analyse zeigte, dass sich der Körper

$$C_{13}H_{12}N_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

gebildet hatte.

---

[1]) Engelhardt, Petersb. Akad. Bull. XIII, 357, 379.
[2]) Cahours, Ann. chim. phys. [3], XXIII, 339.
[3]) Hübner und Retschy, Diese Ber. VI. 798, 1128.
[4]) In der kurzen von Hübner und Retschy in den Berichten veröffentlichten Notiz ist der Schmelzpunkt der durch Behandlung von Benzanilid mit Salpetersäure entstehenden isomeren Verbindung nicht angegeben.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	73.58	73.81
Wasserstoff	5.66	6.14.

Es war also die Nitrogruppe einfach in die Amidogruppe übergegangen, ohne dass die Benzoylgruppe afficirt worden wäre. Concentrirte Schwefelsäure regenerirt aus der Verbindung Benzoësäure, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung eines Salzes oder einer Sulfosäure des Phenylendiamins.

Mangel an Zeit hat mich verhindert zu untersuchen, ob andere kräftigere Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure z. B., im Stande sind die Reduction weiterzuführen und die Bildung einer sauerstofffreien Base

$$C_{13}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4^{II} \\ C_7H_5^{III} \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

zu veranlassen, wie dies den HH. Hübner und Retschy bei der vollendeten Reduction des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Benzanilid entstandenen Körpers gelungen ist.

---

146. Wm. G. Mixter aus New Haven (Conn. U. S.): Zur Kenntniss der Abkömmlinge des Natrium-Essigäthers.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCI.)

Trotz der bahnbrechenden Untersuchungen, welche einerseits von Hrn. Geuther, andererseits von den HH. Duppa und Frankland über diese Klasse von Verbindungen ausgeführt worden sind, haben sich die Ansichten der Chemiker, hinsichtlich der Interpretation der beobachteten Erscheinungen noch keineswegs in befriedigender Weise geeinigt.

Unter diesen Umständen schien es erwünscht, durch Wiederholung der Versuche in anderen Reihen neues Material für die Klärung der Frage zu gewinnen. Zu diesem Ende unternahm ich es, die Einwirkung des leicht zugänglichen Isobutyljodids auf den Natriumessigäther zu studiren. Verhältnisse nöthigen mich, früher als ich erwartet hatte, nach meinem Vaterlande zurückzukehren, so dass die Arbeit weit entfernt ist, abgeschlossen zu sein. Einige bereits festgestellte Thatsachen möge mir indessen die Gesellschaft erlauben, ihr schon heute zu unterbreiten.

Der aus dem Essigäther, durch die consecutive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl erhaltenen Verbindungen sind bekanntlich vier, von denen sich zwei direct von dem Essigäthermolecul, zwei von einem Doppelmolecul Essigäther ableiten, von welchem sich die Elemente von einem Molecul Alkohol abgespalten haben.

Monomoleculare Abkömmlinge.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Essigäther.

$$\begin{array}{c} CH_2\,Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Mononatriumverb.

$$\begin{array}{c} CH\,Na_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Dinatriumverb.

$$\begin{array}{c} CH_2\,(C_2H_5) \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Monoäthylverb. (Buttersäureäthyläther.)

$$\begin{array}{c} CH(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Diäthylverb. (Capronsäureäthyläther.)

Dimoleculare Abkömmlinge.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Aethylacetoacetsäure.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Mononatriumäthylacetoacetat. (Natriumcarboketonsaures Aethyl.)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNa_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Dinatriumäthylacetoacetat. (Dinatriumcarboketonsaures Aethyl.)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,C_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Monoäthyl-Aethylacetoacetat. (Monoäthylcarboketonsaures Aethyl.)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$
Diäthyläthylacetoacetat. (Diäthylcarboketonsaures Aethyl.)

Die Ergebnisse meiner Versuche berechtigen mich, anzunehmen, dass sich bei der Einwirkung des Isobutyljodids auf Natriumessigäther in der That die vier den genannten Aethylverbindungen entsprechenden Isobutylderivate bilden, allein theilweise, weil ich nicht in hinreichend grossem Maassstabe gearbeitet habe, theilweise auch wegen Mangel an Zeit und Uebung ist es mir bisher nur gelungen, die den letztangeführten dimolecularen Abkömmlingen, dem Mono- und Diäthyl-Aethylacetoacetat entsprechenden Butylverbindungen unzweifelhaft nachzuweisen.

Bei der Darstellung des Natriumessigäthers wurde genau das von Frankland und Duppa angegebene Verfahren eingehalten. Der Essigäther durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und mit Chlorcalium getrocknet, siedete zwischen 74 und 76°. Die Sättigung mit Natrium erfolgte im Oelbade bei 130°; es wurden auf je 1 At.

Natrium 1.6 Mol. Essigäther verwendet. Das Isobutyljodid (in dem aufgenommenen Natrium äquivalenter Menge) wurde durch einen Rückflusskühler eingegossen; im Anfange war die Wirkung sehr heftig, indem ein Gas entwich, welches den Geruch des Butylens besass und durch Brom geleitet eine farblose, zwischen 150—200° siedende, Flüssigkeit lieferte. Nach zehnstündigem Kochen war alles Isobutyljodid zersetzt. Das Product wurde nun mit Wasser behandelt, das gebildete Oel ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen.

Aus der zwischen 130° und 260° siedenden Flüssigkeit wurden zunächst niedrig- und hochsiedende Producte abgespalten, und aus letzteren schliesslich durch fleissiges Fractioniren eine Verbindung gewonnen, welche ziemlich constant zwischen 250° und 253° siedete.

Durch die Analyse ergab sich diese Verbindung unzweideutig als dibutylirtes Aethylacetoacetat

$$C_{14}H_{26}O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C(C_4H_9)_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

zu erkennen.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{14}	168	69.42	68.99	69.19
H_{26}	26	10.74	10.66	10.82
O_3	48	19.84	—	—
	242	100.00.		

Die angenehm riechende Verbindung hat bei 10° ein Vol.-Gewicht von 0.947; sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether auf. Mit rauchender Schwefelsäure bildet sie eine Sulfosäure, deren Bariumsalz leider nicht krystallisirt.

Aus den niedriger siedenden Producten ist es mir bis jetzt nicht gelungen eine reine Verbindung zu gewinnen. Ich glaube aber aus den Zersetzungsproducten des Gemenges schliessen zu dürfen, dass in denselben erhebliche Quantitäten von monobutylirtem Aethylacetoacetat enthalten sind. Kocht man die zwischen 200 und 210° siedende Flüssigkeit mit Barytwasser, so bilden sich reichliche Menge von Bariumcarbonat und bei der Destillation im Dampfstrom geht eine auffallend nach Amylacetat riechende Flüssigkeit über, welche schon zwischen 144 und 146° einen constanten Siedepunkt zeigt. Sie ist unlöslich in Wasser, auf welchem sie schwimmt, löst sich aber in Alkohol und Aether leicht; die Lösungen üben keine Wirkung auf Pflanzenfarben aus.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel

$$C_7H_{14}O$$

entsprechen

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_7	84	73.69	73.38	73.16
H_{14}	14	12.28	12.52	12.36
O	16	14.03	—	—
	114	100.00.		

Die Verbindung lässt sich als ein isobutylirtes Aceton

$$C_7H_{14}O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2(C_4H_9) \end{array}$$

auffassen und seine Bildung aus monobutylirtem Aethylacetoacetat würde in folgender Gleichung gegeben sein

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH(C_4H_9) \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + C_2H_5\ OH + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2(C_4H_9) \end{array}$$

Man kennt bereits eine ganze Reihe von Körpern, deren Zusammensetzung durch die Bruttoformel $C_7H_{14}O$ ausgedrückt wird, wie das Butyron und das Oenanthol, zu denen in neuerer Zeit das von Frankland und Duppa entdeckte Diäthylaceton und eine von Fittig bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Valeraldehyd erhaltene Verbindung hinzugetreten sind. Von dem Oenanthol, Diäthylaceton und dem aus Valeraldehyd entstehenden Keton, welche beziehungweise bei 152°, 158 und 164° sieden, unterscheidet sich die Butylverbindung hinreichend durch ihren Siedepunkt; letzterer (144 bis 146°) fällt allerdings nahe mit dem des Butyrons (144°) zusammen, allein wenn man die Ergebnisse in Erwägung zieht, welche Frankland und Duppa in den analogen Reactionen mit Aethyljodid erhalten haben, so behält die oben ausgesprochene Ansicht, dass hier ein isobutylirtes Aceton vorliege, gleichwohl ihre Wahrscheinlichkeit.

Im Anschluss an diese Bemerkungen mag noch eine Beobachtung über die Einwirkung des Acetylchlorids auf Natriumessigäther hier Platz finden. Die Reaction ist eine lebhafte; das Reactionsproduct liefert erst, wenn die Temperatur über 200° gestiegen ist, ein Destil-

lat. Durch Fractioniren wurden aus demselben beträchtliche Mengen einer zwischen 179 und 182° übergehenden Flüssigkeit gewonnen, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der von Geuther[1]) entdeckten Aethyldiacetsäure, (Aethylacetoacetsäure) besitzt. Der Formel

$$C_6H_{10}O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_6	82	55,39	54.95	55.08
H_{10}	10	7.69	7.83	8.01
O_3	48	36.92	—	—
	130	100.00.		

Nimmt man mit Frankland und Duppa in dem Producte der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther ein Natriumsalz

$$\begin{array}{l} C_2H_2Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

an, so lässt sich die Bildung der Verbindung einfach durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Na \\ | \\ CO\ OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COCl \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaCl$$

erklären.

Hr. Geuther erhielt den Körper durch die Einwirkung von Salzsäure auf den Natriumessigäther und leitete sie natürlich von der dimolecularen Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

[1]) Geuther, Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft. II, 327.

ab, welche er als das Hauptproduct der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther auffasst. Interpretirt man die Einwirkung des Acetylchlorids im Sinne dieser Auffassung, so müsste in erster Linie ein der obigen Natriumverbindung entsprechendes Acetylderivat entstehen, welches sich in zweiter Linie mit den Elementen des Wassers umsetzen würde in Essigsäure und Aethydiacetsäure. Das Acetylchlorid wirkte also in letzter Instanz wie Salzsäure. Ist dem aber so, so könnte man denken, dass andere Säurechloride ein ähnliches Ergebniss liefern würden.

Ich habe zu dem Ende das Benzoylchlorid auf Natriumessigäther einwirken lassen, allein, obwohl ich den Versuch in erheblich grossem Maassstabe angestellt habe, so liess sich doch aus dem offenbar sehr complexen Reactionsproducte, welches eine erhebliche Menge von benzoësauren Aethyläther enthielt, keine Aethyldiacetsäure darstellen. In dem Destillat waren nur ganz geringe Mengen einer zwischen 170—190° siedenden Flüssigkeit enthalten, welche keine von den charakteristischen Eigenschaften der Aethyldiacetsäure besass.

Ich enthalte mich jeder weiteren Auseinandersetzung über die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natriumessigäther, da diese Untersuchung noch nicht vollendet ist.

---

147. A. Steiner: Ueber gebromte Aether der Essigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCII.)

Es handelte sich darum, eine grössere Menge dibromirten Methans auf eine leichte Weise darzustellen. Zu dem Zwecke schien das essigsaure Methyl, das nach der Angabe der meisten Lehrbücher [1]) durch die Einwirkung des Broms bei höherer Temperatur (150°) in Brommethyl, Mono- und Dibromessigsäure zerfallen soll, ein geeignetes Material abgeben zu können, indem das abgespaltene Methylbromid durch weitere Einwirkung des Broms in das Dibrommethan übergehen konnte. Es wurde daher ein Molecul des Aethers mit etwas mehr als 5 Atomen Brom unter guter Abkühlung gemischt, und in geschlossener Röhre mehrere Stunden bis 170° erhitzt. Das Reactionsproduct, das von etwas freiem Brom dunkel gefärbt ist, bildet zwei Schichten, eine obere sehr leicht bewegliche, und eine untere ölartige. Beim Oeffnen des Rohres entweicht sehr viel HBr, zugleich verschwindet die aus Brommethyl bestehende obere Schicht, die durch die entweichende HBr fortgerissen wird. Bei der Destillation des Productes geht ausser etwas freiem Brom bis 190°, wo die Flüssigkeit zu sieden

---

[1]) Siehe z. B. Fittig, org. Chemie.

anfängt, nur wenig über, von da an steigt das Thermometer ununterbrochen, bis die ganze Masse unter fortwährender HBr-Entwickelung übergegangen ist. Der Rückstand verkohlt.

Bei öfterer Destillation zersetzt sich die ganze Masse unter immer wiederkehrender HBr-Entwickelung. Wird das Reactionsproduct, nachdem die flüchtigen Theile abdestillirt sind, mit Wasser gemischt, so erstarrt ein kleiner Theil nach einigen Augenblicken zu einer blättrig krystallinischen Masse, die die Augen furchtbar angreift. Die Krystallmasse sogleich abfiltrirt, und aus wenig Alkohol umkrystallisirt bildet weisse Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig sind. Sie enthalten kein Wasser.

Sie sind der Analyse zufolge essigsaures Met yl, in dem alle Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind:

Berechnet für $C_3 Br_6 O_2$.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
Br	87.6	87.9	87.8	—	—
C	6.57	—	—	6.7	—
H	—	—	—	—	0.1.

Der Schmelzpunkt ist bei 86—87° gefunden worden. Der Körper zersetzt sich leicht und schnell mit Alkalien; alkoholisches Ammoniak erzeugt humusartige Substanzen. Wegen Mangel an Substanz sind die Zersetzungsproducte nicht untersucht worden. Die vom sechsfachbromirten essigsauren Methyl abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach einiger Zeit eine neue und beträchtliche Menge Krystalle zu Boden fallen, die in Nadeln krystallisiren und aus Alkohol umkrystallisirt, rein erhalten werden können; dieselben sind nicht so flüchtig wie die vorige Verbindung, sind in Wasser unlöslich und schmelzen bei 74° C. Schmelzpunkt so wie Analyse ergaben (Gefunden wurden: Br 85.4, C 7.5, H 0.47 anstatt Br 85.2, C 7.6, H 0.21) dass sie identisch sind mit dem von Cahours[1]) aus citronensauren Alkalien mittelst Brom erhaltenen Bromoxaform, und mit dem von Cloëz[2]) aus Methylalkohol oder essigsaurem Methyl durch Einwirkung von Brom bei (gewöhnlicher Temperatur?) gewonnenen Körper. Die vom fünffach gebromten Methyl abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur noch Dibromessigsäure.

Alkalien zersetzen den Körper leicht nach der von Cloëz angeführten Gleichung zu Bromoform, kohlensauren und ameisensauren Alkali. Alkoholisches Ammoniak gibt Dibromacetamid und Bromoform, respective die Zersetzungsproducte des letzteren.

Brom wirkt also selbst bei hoher Temperatur auf essigsaures Methyl nicht oder nur in geringem Grade zersetzend ein, substituirt

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 64, 85.
[2]) Cloëz, Ann. Chem. Pharm. 122, 121.

sich vielmehr gleich dem Chlor den Wasserstoffatomen beider Methylgruppen, indem es vollständig, oder theilweise gebromte Aether bildet.

In Anbetracht dieser Ergebnisse wurde die Einwirkung des Broms auch auf den Aethyläther der Essigsäure versucht, der nach einigen Angaben kein Bromäthyl liefert [1]), nach anderen [2]) aber vollständig zu Bromäthyl und Essigsäure (Brom- und Dibromessigsäure), zerfallen soll. Lässt man nach Carius [3]) auf ein Molecul Aether etwas mehr als vier Atome Brom bei 150—160° einwirken, so verschwindet alles Br und in der Röhre sind zwei Schichten, die obere aus Bromäthyl, die untere aus Dibromessigsäure bestehend, vorhanden. Wird die Reactionsmasse der Destillation unterworfen, so geht zuerst etwas freies Brom, dann bei 41° siedendes Bromäthyl, und wenig bei 110—112° siedendes gebromtes Bromäthyl über. Wird die Destillation fortgesetzt bis das Thermometer etwa 190° zeigt, dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so löst sich beinahe Alles auf, nur einige Tropfen sammeln sich am Boden an, die unlöslich sind, einen ätherischen Geruch besitzen und über 200° unter Zersetzung sieden. Die Menge dieses in Wasser unlöslichen Körpers ist jedoch so gering, dass nur aus vielen Röhren (manche enthielten gar nichts von diesem Product) eine zur Analyse genügende Menge erhalten werden konnte. Ueber $CaCl_2$ getrocknet wurde es analysirt:

	Berechnet $C_4 H_3 Br_5 O_2$.	Versuch.
Br	82.8	82.3
C	9.9	9.3
H	0.7	1.0.

Der Körper ist daher fünffach gebromtes essigsaures Aethyl; Wie es scheint sind die ersten Einwirkungsproducte des Broms auf essigsaures Aethyl höher und niedriger gebromte Aether, die jedoch bei der hohen Temperatur durch die Einwirkung des HBr zersetzt werden.

Das fünffach gebromte essigsaure Aethyl bleibt auch unter Wasser flüssig, verhält sich also insofern abweichend vom fünffach gebromten essigsauren Methyl, als dasselbe nicht krystallisationsfähig ist, wie dies auch bei anderen Methyl- und Aethyläthern z. B. der Oxalsäure bekannt ist.

Das fünffach gebromte essigsaure Aethyl wird durch alkoholisches Ammoniak leicht zersetzt, es giebt Dibromacetamid vom Schmelzpunkt 156°, Bromammonium und einen nicht krystallisationsfähigen Syrup.

---

[1]) Ladenburg und Wichelhaus, d. Ber. I. 38.
[2]) Crafts, Compt. rend. 56, 707.
[3]) Carius, d. Ber. III, 336.

Essigsaures Methyl und essigsaures Aethyl verhalten sich daher bei höherer Temperatur gegen Brom, trotzdem dass beide normale Aether der Essigsäure sind, vollständig abweichend. Während bei dem ersteren die gebromte, Aether bildende Gruppe mit dem Säureradical verbunden bleibt, wird dieselbe beim essigsauren Aethyl von demselben getrennt, indem einerseits gebromte Essigsäure, andererseits gebromtes Aethyl resultirt.

---

148. A. Steiner: Ueber Dibrommethan.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCIII.)

Das Dibrommethan wurde zuerst von Buttlerow [1]) aus Dijodmethan durch Behandeln mit Brom unter Wasser zu erhalten versucht. Er gelangte jedoch nicht zu einem bestimmten Resultate, denn er sagt: „es scheidet sich Jod aus und man bekommt ohne Zweifel die Bromverbindung". Wird Brommethan auf ähnliche Weise wie dies A. W. Hofmann [2]) zur Darstellung des gebromten Bromäthyls gethan, mit der theoretischen Menge Brom in einer Röhre erhitzt, so gelingt die Bromirung nur nach 3—4 stündigem Erhitzen auf eine hohe Temperatur, etwa auf 250°. Das Brom ist dann grösstentheils verschwunden, und die Röhre enthält viel HBr.

Das Reactionsproduct wird mit verdünntem Alkali gewaschen, getrocknet und fractionirt. Man erhält schliesslich zwei Fractionen, eine bei 79—85°, die andere bei 145—152° sieden. Letztere ist Bromoform, das bei 150° siedet. Der bei 80—82° siedende Theil der ersten Fraction ist der Analyse zu Folge reines Dibrommethan

	Berechnet.	Gefunden.
C	6.9	7.01
H	1.1	1.3
Br	91.9	91.5.

Die Dampfdichte im Hofmann'schen Apparat mit Wasserdampf genommen, wurde zu 85.8 statt 87.0 für H = 1 oder 5.95 statt 6.0 für Luft = 1 gefunden.

Das Volumgewicht bei + 11.5° C, ist 2.0844.

Es bildet sich jedoch bei der Bromirung des Brommethyls mit Vorliebe Bromoform; daher ist es rathsam, immer um ein Geringes weniger Brom anzuwenden, als die Theorie erfordert. Es wurde auf diese Weise aus 50 Gr. Brommethyl etwa die Hälfte an Dibrommethan gewonnen. Ferner dürfen die Röhren höchstens mit 20—25 Gr. Mischung beschickt werden, da dieselben bei Anwendung grösserer Mengen explodiren.

---

[1]) Buttlerow, Ann. Chem. Pharm. CXI, 251.
[2]) A. W. Hofmann, Jahresbericht 1860, 346.

149. A. W. Hofmann: Synthese des ätherischen Oels der *Cochlearia officinalis.*

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

Das ätherische Oel des Löffelkrautes ist bereits Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen. Indem von älteren Arbeiten über den Gegenstand, welche keine nennenswerthe Ergebnisse geliefert haben, Abstand genommen wird, sollen hier nur die Angaben, welche J. E. Simon[1]) und Otto Geiseler[2]) über das Cochlearia-Oel gemacht haben, kurz erwähnt werden. Die Beobachtungen des ersteren haben eine grosse Aehnlichkeit dieses Oeles mit dem Senföle ausser allem Zweifel gestellt. Er giebt an, dass es sich unter Bildung basischer Körper entschwefeln lässt, dass es die Fähigkeit besitzt mit Ammoniak eine dem Thiosinnamin ähnliche krystallinische Verbindung zu erzeugen, endlich dass man aus dieser Ammoniakverbindung Schwefelcyanwasserstoffsäure erhalten kann. Den Siedepunkt des Löffelkrautöls beobachtete Simon bei 156—159°, während das Senföl bei 148° siedet; es konnte also auch die Verschiedenheit des Senföls und Löffelkrautöls nicht länger bestritten werden.

Die 17 Jahre später ausgeführte Arbeit von Geiseler, weit entfernt die Erforschung des Löffelkrautöls dem Ziele näher zu führen, hat im Gegentheil die Frage nach der Natur desselben in unliebsame Verwirrung gebracht. Auf fehlerhafte Analysen gestützt[3]), glaubte sich Geiseler zu dem Schlusse berechtigt, dass das Cochlearia-Oel ein stickstofffreier aber sauerstoffhaltiger Körper sei, den er als ein Oxysulfid des Allyls betrachtete.

Versuche, über welche der Gesellschaft bereits eine kurze Mittheilung vorgelegt wurde[4]), haben gezeigt, dass diese Auffassung eine ganz unhaltbare ist. Das Löffelkrautöl enthält nicht weniger als 12 pCt. Stickstoff, und braucht nur auf sein Verhalten zum Ammoniak und den Aminen, zur Schwefelsäure und zu Entschwefelungsagentien untersucht zu werden, um alsbald als ein vollblütiges „Senföl" erkannt zu werden.

---

[1]) J. E. Simon, Pogg. Ann. L, 377.

[2]) Otto Geiseler, *de Cochlearia officinali, ejusque oleo dissertatio. Berol.* 1857.

[3]) Geiseler hat durch Schmelzen mit Natrium und Ueberführung des zu bildenden Cyanids in Berlinerblau auf Stickstoff prüfen wollen, aber vergessen, dass auch der Schwefel sein Recht auf das Alkalimetall geltend macht. Im Uebrigen zeigen die für Kohlenstoff und Schwefel erhaltenen analytischen Zahlen, aus denen die Formeln $C_6H_{10}SO$ und $C_6H_{10}SO.H_3N$ beziehungsweise für das Löffelkrautöl und seine Ammoniakverbindung gefolgert wurden, dass die von Geiseler untersuchten Präparate unrein waren.

[4]) Hofmann, diese Berichte II, 102.

Das zu diesen Versuchen verwendete Löffelkrautöl stammte aus der bekannten Fabrik von Sachse u. Co. in Leipzig Ueber seine Aechtheit konnte, da es in dem Laboratorium der Fabrik dargestellt worden war, kein Zweifel obwalten. Aus diesem Oele war nach mehrfachem Fractioniren eine constant bei 159—160° siedende Flüssigkeit erhalten worden, deren Analyse — die ich aber, weil mir nur sehr geringe Mengen Substanz zu Gebote standen, nur als eine vorläufige betrachten durfte — zu der Formel

$$C_5 H_9 N S = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ CS \end{matrix}\right\} N$$

führte, welche das Löffelkrautöl als das Senföl der Butylreihe auffassen lässt.

Mehrere Anläufe, welche zur definitiven Feststellung dieser Formel gemacht wurden, sind an der Schwierigkeit gescheitert, neues Löffelkrautöl in hinreichender Menge zu beschaffen. Dieser Noth wurde endlich durch die Güte meines Freundes, des Hrn. Gartendirectors Jühlke in Potsdam, ein Ziel gesetzt. Kaum von meinem Wunsche unterrichtet, hat derselbe mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit, für welche ich ihm nicht dankbar genug sein kann, mehrere Beete mit Cochlearia officinalis besäen lassen und mir das frische Kraut zur Verfügung gestellt. Die Destillation des Oels aus demselben hat Hr. Dr. E. Mylius freundlichst übernehmen wollen. Zu dem Ende wurden etwa 50 Kilo des frischen Krautes zerstossen und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher alsdann in 4 Theilen (von je 12½ Kilo) in einem kupfernen Destillirapparat über freiem Feuer destillirt wurden. Die Ausbeute war eine ganz befriedigende, insofern 17 Grm. eines zwischen 158 und 165° siedenden Oeles erhalten worden, welches alle Eigenschaften des früher untersuchten Productes besass. Die Ausbeute würde wahrscheinlich noch etwas grösser gewesen sein, wenn die Operation in Steinzeuggefässen vorgenommen worden wäre, insofern die Innenwand des Metalls sich während der Destillation mit einer Schicht von Kupfersulfid bedeckt hatte.

Aus dem rohen Oele wurde durch mehrmaliges Rectificiren eine zwischen 161—163° siedende Fraction ausgeschieden, deren Analyse zu Zahlen führte, welche mit den früher erhaltenen nahe übereinstimmten, sodass die Zusammensetzung kaum mehr zweifelhaft erschien. Der Formel des Butylsenföls entsprechen folgende Werthe.

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.	IV.
C_5	60	52.17	53.06	52.77	52.79	—
H_9	9	7.83	7.90	7.86	7.95	—
N	14	12.17	—	—	—	11.93
S	32	27.83	—	—	—	—
	115	100.00.				

Dieser Ausdruck findet in der Untersuchung der Ammoniakverbindung eine unzweideutige Bestätigung.

Lässt man das Löffelkrautöl längere Zeit mit wässerigem Ammoniak stehen, so verschwindet es, zumal durch öfteres Umschütteln, nach einigen Tagen vollständig; bei 100° in zugeschmolzener Röhre erfolgt die Lösung in ebenso vielen Stunden. Aus der Lösung krystallisirt eine Ammoniakverbindung in schönen weissen Nadeln, welche bei 134° schmelzen. Dieser in Alkohol und Aether leicht lösliche Sulfoharnstoff enthält

$$C_5 H_{12} N_2 S = C_5 H_9 NS, H_3 N.$$

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.	IV.	V.
C_5	60	45.45	45.10	45.44	—	—	—
H_{12}	12	9.09	8.95	9.28	—	—	—
N_2	28	21.22	—	—	21.74	—	—
S	32	24.24	—	—	—	24.10	24.09
	132	100.00.					

Um den letzten Zweifel über die Zusammensetzung dieser Körper zu verbannen, hab' ich die dem Löffelkrautöl entsprechende Aminbase dargestellt und untersucht. Zu dem Ende wurde das rohe Oel mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, in der sich zunächst Sulfokohlenoxyd und später schweflige Säure entwickelte; reichliche Kohleausscheidung zeigte, dass das Löffelkrautöl neben Butylsenföl noch andere Verbindungen enthält. Es entstand ein Aminsulfat, aus dem die Base leicht durch Alkali abgeschieden werden konnte. Durch Behandlung mit Kaliumhydrat und schliesslich durch längere Berührung mit frischgepresstem Natriumdraht wurde eine farblos durchsichtige sehr bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche bei 63° siedete.

Die Analyse liess die Base als Butylamin

$$C_4 H_{11} N = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

erkennen:

	Theorie.		Versuch.
C_4	48	65.75	65.28
H_{11}	11	15.07	15.24
N	14	19.18	—
	73	100.00.	

und lieferte somit einen weiteren Beweis, dass man sich wirklich in der Butylreihe befand

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ C\ S \end{matrix}\right\} N + H_2 O = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C S O$$

Mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, lieferte das aus dem Löffelkrautöl gewonnene Butylamin wieder ein Senföl, dessen Sulfoharnstoff genau den Schmelzpunkt des aus dem Löffelkrautöl dargestellten besass. Wenn man, wie dies im vorliegenden Falle nothwendig war, aus kleinen Mengen Amin die volle Ausbeute an Senföl erhalten will, so ist es zweckmässig mit gewogenen Mengen zu arbeiten, weil ein Ueberschuss von Sublimat viel Senföl zerstört. Man wägt das Amin am besten als Chlorhydrat, macht die Base frei, sättigt mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und destillirt alsdann das Salz mit einer solchen Menge Sublimat, dass man 1 Mol. dieses letzteren Salzes auf 2 Mol. Amin in Anwendung bringt. Es bleibt alsdann gerade die Hälfte des Amins in der Form von Chlorhydrat in dem Ballon zurück.

Angesichts der vier isomeren Butylalkohole warf sich nun die interessante Frage auf, von welcher Species sich das Cochlariaöl ableitet.

Ueber das Senföl des am leichtesten zugänglichen Butylalkohols, des Isobutylalkohols (Isobutylcarbinols) hab' ich schon früher kurz berichtet[1]). Ich fand, dass das aus Isobutylamin dargestellte Isobutylsenföl mit Ammoniak ein schönkrystallisirtes Thiosinamin lieferte, welches schon bei 90° schmolz, wodurch bewiesen war, dass das Löffelkrautöl kein Derivat des Isobutylalkohols ist. Das Isobutylsenföl ist später noch einmal im hiesigen Laboratorium von Hrn. K. Reimer[2]) dargestellt worden, welcher den Siedepunkt des angewendeten Isobutylamins zwischen 62—65°, den des Senföls zwischen 161—163°, den Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Sulfoharnstoffs zu 90—91° angiebt. Ganz neuerdings haben die Hrn. Mac-Hughes und H. Römer, der erstere durch Destillation eines isobutylsulfosauren Salzes mit Kaliumcyanat, der letztere durch Behandlung von Isobutyljodid mit Ammoniak grössere Mengen von Isobutylamin und seinen Derivaten dargestellt, so dass ich die oben angeführten Zahlen nochmals zu verificiren im Stande war. Das Amin siedet bei 65°.5, das Senföl hat bei 14° das Vol. Gew. 0.9638 und siedet bei 162°, der Sulfoharnstoff endlich schmilzt bei 93°.5.

Ebensowenig wie von dem Isobutylalkohol stammt das Cochelaria-Oel von dem normalen Butylalkohol ab. Den zu den Versuchen verwendeten Butylalkohol verdanke ich der Güte des Hrn. Dr.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 102.
[2]) K. Reimer, diese Berichte III, 757.

Hans Brackebusch[1]), der zu diesem Ende die schöne Arbeit der HH. Lieben und Rossi[2]) wiederholt hat. Aus dem Alkohol wurde das Amin (durch Umwandlung in Butyljodür und Butylcyanat dargestellt und aus letzterem mittelst Schwefelkohlenstoff etc. das normale Butylsenföl gewonnen. Es siedete bei 167° und lieferte mit Ammoniak einen langsam krystallinisch erstarrenden Sulfoharnstoff, welcher schon bei 79° schmolz.

Die Synthese des Löffelkrautöls gelang endlich als man den secundären Butylalkohol, das Methylaethylcarbinol als Ausgangspunkt für den Versuch wählte. Das Jodid dieses Alkohols ist bekanntlich von Hrn. de Luynes[3]) durch die Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure auf den von Hrn. Stenhouse[4]) entdeckten Erythrit[5]) den vierfach hydroxylirten Alkohol der Quartanreihe erhalten worden und später Gegenstand einer wichtigen Untersuchung von Lieben[6]) gewesen, welcher von dem Aether ausgehend die Synthese des Jodids bewerkstelligte und auf diese Weise die Constitution des fraglichen Alkohols in unzweifelhafter Weise feststellte. Da es nicht gelang, eine für den Versuch hinreichende Menge Erythrits im Handel zu erhalten, so hat Hr. S. Reimann die umständliche Darstellung dieses Präparats übernehmen, und mir bei den weiteren Umwandlungen desselben werthvolle Hülfe leisten wollen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

Für die Umwandlung des bei 118° siedenden Butyljodids in Amin wurde die Jodverbindung versuchsweise einerseits mit Silber-

---

[1]) Aus 960 Grm. eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Calcium wurden erhalten 250 Grm. rohen und 180 Grm. reinen Butylaldehyds. Dieser lieferte 65 Grm. Butylalkohol und 52 Grm. Jodbutyl, aus welchem schliesslich durch Umwandlung in Cyanat, beziehungsweise Cyanurat 6.5 Grm. reines normales Butylsenföl gewonnen wurden.

[2]) Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 187.

[3]) de Luynes, Ann. Chem. Pharm. CXXV, 252.

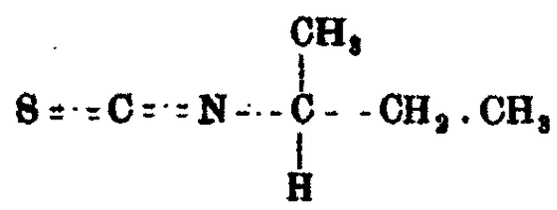
[4]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. LXVIII, 55.

[5]) Zur Darstellung des Erythrits wurde *Rocella tinctoria* und *fuciformis* verwendet, wie sie in den Werkstätten der HH. Fraenkel u. Runge in Berlin und Th. Wurtz in Leipzig auf Orseille verarbeitet werden. Nach verschiedenen Versuchen wurde Extraction mit verdünnter Kalkmilch als am leichtesten zu handhabende Methode adoptirt. Die schnell abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, der gallertartige Niederschlag der Flechtensäure sorgfältig ausgewaschen und mehrere Stunden lang mit Kalkhydrat gekocht und die von dem Calciumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit (Erythryt und Orcin enthaltend) eingedampft und mit Kohlensäure entkalkt. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat wurde alsdann mit Sand gemischt und zur Entfernung des Orcins mit Aether behandelt. Der wässrige Auszug des Sandes enthält jetzt den Erythrit, welcher aus der concentrirten Lösung mit Alkohol gefällt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heisser mit Thierkohle behandelter wässriger Lösung krystallisirt wird.

Der Erythrit wurde genau den Angaben de Luynes' gemäss in Butyljodid verwandelt. 50 Grm. Erythryt mit 650 Grm. Jodwasserstoffsäure vom Vol. Gew. 2 erhitzt lieferten 72 Grm. reinen Butyljodids von 118° Siedepunkt.

[6]) Lieben, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 236.

cyanat, andererseits mit Ammoniak behandelt. Auf beiden Wegen wurde unter nur geringer Butylenabspaltung das Amin erhalten, schliesslich indessen der directen Einwirkung der Ammoniake der Vorzug gegegeben Es ensteht vorwaltend primäre, gar keine quartäre Verbindung. Zur Senfölbereitung wurde die unter 120° siedende Fraction der Amine verwendet. Das secundäre Butylsenföl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit vom Vol. Gew 0.944 bei 12°, welche alsbald den charakteristischen Geruch des Cochlearia-Oels zu erkennen giebt und bei 159°.5 siedet. Der Siedepunkt des natürlichen Löffelkrautöls wurde, wie oben bemerkt, zwischen 159 und 163° gefunden. Mit wässrigem Ammoniak einige Stunden lang auf 100° erhitzt, verwandelte sich das Senföl in einen schön krystallisirten Sulfoharnstoff, welcher bei 133° schmolz, also einen etwa 1° niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, als der aus dem natürlichen Löffelkrautöl dargestellte. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass das ätherische Oel der Cochlearia officinalis das Isosulfocyanat des secundären Butylalkohols ist, über dessen Structur die Formel



Auskunft giebt.

Ich habe auch einige Versuche gemacht, das Senföl des tertiären Butylalkohols, des Trimethylcarbinols darzustellen; allein mit der Erkenntniss der Natur des Cochleariaöls war das Interesse an dem Gegenstande für mich erschöpft und diese Versuche sind daher unvollendet geblieben. Gleichwohl mag Folgendes für spätere Bearbeiter der Frage notirt werden.

Tertiäres Butyljodid (aus dem Jodid des Gährungsbutylalkohols durch Umwandlung in Butylen und Auflösen des letzteren in concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt) wurde in Aether mit Silbercyanat behandelt. Die ätherische Lösung roch nach Butylen und Cyansäure. Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu derselben lieferte nur gewöhnlichen Harnstoff, welcher durch die Beobachtung aller Eigenschaften und eine Analyse identificirt wurde. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter starker Abkühlung wurden aus 5 Grm. tertiärem Jodid 1.5 Grm. Harnstoff gewonnen; der Theorie nach hätten 1.63 erhalten werden sollen.

Nicht befriedigender waren die Versuche, das Amin des tertiären Alkohols durch Behandlung des Jodids mit alkoholischem Ammoniak zu erzeugen; sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° wurden nur Jodammonium und mehr oder minder condensirte Butylene erhalten.

Schliesslich wurde noch ein Versuch gemacht, das Amin des ter-

tiären Alkohols nach dem von Hrn. Linnemann[1]) angegebenen Verfahren darzustellen. Es wollte mir aber nicht gelingen zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen. Isobutyljodid wurde durch Behandlung mit Silbercyanat in das entsprechende Cyanat verwandelt. Das erhaltene Präparat zeigte aber Eigenschaften, welche von den von Hrn. Linnemann angegebenen abwichen. Während die von letzterem dargestellte Silberdoppelverbindung weder an Alkohol noch an Aether selbst beim Sieden organische Substanz abgab, erwiess sich in meinen Versuchen das Cyanat beziehungsweise Cyanurat in Alkohol löslich. Zur Darstellung des Amins wurde in einigen Versuchen das Cyanat ohne es von dem Jodsilber zu trennen, also genau nach Hrn. Linnemann's Angaben, in Verbrennungsröhren mit Kalihydrat erhitzt und die entwickelten ammoniakalischen Dämpfe in Salzsäure condensirt. In anderen Versuchen wurde das Cyanat mit Alkohol ausgezogen, und der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand mit Alkali destillirt.

Das auf die eine oder die andere Weise, nach Abscheidung des Ammoniaks gewonnene trockne Amin zeigte keinen constanten Siedepunkt; das aus der Silberverbindung direct erhaltene siedete zwischen 56 und 70°, das aus dem Alkoholauszug dargestellte zwischen 50 und 70°, in beiden Fällen die bei weitem grössere Fraction zwischen 60 und 70° Hr. Linnemann giebt den Siedepunkt des von ihm dargestellten Amins des tertiären Butylalkohols zu 45—46° an.

Die Amine wurden nunmehr in Senföle, und letztere in die entsprehenden Thiosinamine verwandelt. Auch hier liess sich ohne Schwierigkeit erkennen, dass man es mit Mischungen zu thun hatte. Die erhaltenen Senföle zeigten keinen constanten Siedepunkt, ebensowenig die daraus entstandenen Thiosinamine eine constant bleibende Schmelztemperatur. Die Krystalle schmolzen anfangs bei etwa 80°, bei fortgesetztem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt bis auf 90°. Aus dieser Schmelzpunktsbeobachtung, sowie aus dem ganzen Gehabe der in den beschriebenen Versuchen erhaltenen Amine schliesse ich, dass sie wesentlich aus Isobutylamin bestanden haben.

---

150. A. W. Hofmann: Ueber Crotonylsenföl.

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

Als ich, mit der Untersuchung des Cochleariaöles beschäftigt, mich vergeblich bemüht hatte, dasselbe aus den beiden primären Butylalkoholen darzustellen, kam mir mehrfach das Bedenken, es möge das Löffelkrautöl am Ende gar keine Butylverbindung, sondern das dem

[1]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. CLXII, 19.

Senföle *par excellence* homologe ungesättigte Glied der vierten Reihe, das Crotonylsenföl sein. Obwohl die gefundenen Wasserstoffprocente sowohl im Cochleariaöl selbst, als auch in dem daraus abgeleiteten Thiosinamin eigentlich diese Möglichkeit fast ausschlossen, so war ich doch erfreut, dass der Zufall mir Gelegenheit bot, diese Vermuthung durch die Darstellung des Crotonylsenföls alsbald zu beseitigen.

Im Anschluss an frühere Arbeiten habe ich vor etwa Jahresfrist einige Erfahrungen über das Propylendiamin [1]) veröffentlicht und es war mein Wunsch, diese Arbeit durch das Studium der Butylen- und Amylenderivate zu Ende zu führen. Meine Versuche, bei denen ich von Hrn. Dr. H. Römer mit dankenswerthem Eifer unterstützt worden bin, waren zunächst auf die Gewinnung des Butylendiamins gerichtet. Etwa 600 Grm. Isobutyljodid, durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Butylen verwandelt, lieferten, durch Schütteln des letzteren mit Bromwasser, 290 Grm. bei 148—149° siedenden Butylenbromids. Dieses Bromid wird von alkoholischem Ammoniak bei 100° mit Leichtigkeit angegriffen. Schon nach einigen Stunden hatten sich in den geschlossenen Röhren reichliche Mengen von Bromammonium ausgeschieden. Aus der noch stark ammoniakalischen Alkohollösung wurde durch Zusatz von Wasser ein sehr flüchtiger, brombaltiger Körper ausgefällt, der sich bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100 und selbst auf 200° nicht weiter veränderte. Die Erfahrungen in der Aethylenreihe stellten in dem Reactionsproducte des Butylenbromids mit Ammoniak ein sehr complexes Gemenge in Aussicht denn neben dem Butylendiamin durfte man das Dibutylendiamin und selbst butylenirte Triamine erwarten, allein die Zahl der auftretenden Körper mehrte sich in dem vorliegenden Falle noch durch ein additionelles Moment, nämlich durch die gleichzeitige Bildung einer Reihe von Monaminen, der Crotonylamine, aus dem Butylendibromid offenbar entstanden durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und subsequente Amidirung des entstandenen Monobromids. In der That wurde durch Behandlung des Reactionsproductes mit Alkali eine basische Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 80 und 300° destillirte.

An eine Trennung dieser Basen durch fractionirte Destillation war bei der bescheidenen Menge, über welche ich verfügte, nicht zu denken; ich gerieth daher auf den Einfall, das immerhin kostbare Product durch Verarbeitung auf Crotonylsenföl zu verwerthen. Dies ist ohne Schwierigkeit gelungen. Zu dem Ende wurde das Gemenge der Basen destillirt und von Zeit zu Zeit ein Tropfen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gekocht; der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende wässerige Rückstand wurde dann mit Sublimatlösung erhitzt um Senföl zu bilden. Die über 120° siedenden Antheile gaben

[1]) Hofmann, diese Berichte VI, 308.

kein Senföl mehr und wurden daher gesondert. Die niedriger siedende Fraction, offenbar zum grossen Theil aus Crotonylamin bestehend, wurde dann unter den im vorhergehenden Aufsatze[1]) erwähnten Vorsichtsmaassregeln in Senföl verwandelt. Man erhielt auf diese Weise eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von penetrantem, an den des Allylsenföls erinnernden, von dem des Löffelkrauts wesentlich verschiedenem Geruch, welche bei etwa 179° siedet. Dass hier wirklich das Crotonylsenföl vorlag, wurde sowohl durch die Analyse der Verbindung selbst, als auch durch die Umwandlung derselben in das entsprechende Thiosinamin festgestellt.

Die Formel

$$C_5 H_7 NS = \left.\begin{matrix} C_4 H_7 \\ CS \end{matrix}\right\} N$$

beansprucht folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_5	60	53.09	52.74	—
H_7	7	6.19	6.13	—
N	14	12.40	—	—
S	32	28.32	—	28.08
	113	100.00.		

Mit starkem wässrigem Ammoniak übergossen erstarrt das Crotonylsenföl bald zu einem schön krystallisirten Sulfoharnstoff, welcher dem Thiosinamin *par excellence* sehr ähnlich sieht, aber viel höher schmilzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°, während die Allylverbindung bei 70° schmilzt. Auch die Ammoniakverbindung wurde durch eine Verbrennung identificirt. Der Formel

$$C_5 H_{10} N_2 S = \left.\begin{matrix} C_4 H_7 \\ CS \end{matrix}\right\} N . H_3 N$$

entsprechen die Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_5	60	46.15	46.33
H_{10}	10	7.69	7.65
N_2	28	21.54	—
S	32	24.62	—
	130	100.00.	

Die Quantität des durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Butylenbromid entstehenden Crotonylamins ist im Verhältniss zu der Menge des anderen gleichzeitig gebildeten Products eine geringe. Da das Crotonylamin nur indirect aus dem Butylenbromid ($C_4 H_8 Br_2$), direct aber aus dem durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure ge-

[1]) Diese Berichte VII, 511.

bildeten Crotonylbromid ($C_4 H_7 Br$) entsteht, so habe ich versucht, den zuletzt genannten Körper zunächst durch alkoholisches Kali in Freiheit zu setzen. Derselbe wird sehr leicht als eine bei etwa 90° siedende Flüssigkeit erhalten; allein alle Versuche, denselben durch Behandlung mit Ammoniak bei selbst den höchsten Temperaturen in Crotonylamin zu verwandeln, sind fehlgeschlagen. Das Crotonylbromid bleibt vollkommen unangegriffen. In der That wurde der oben erwähnte, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylenbromid gebildete flüchtige Körper, welcher durch Wasser aus der Alkohollösung gefällt wird, gleichfalls als Crotonylbromid erkannt. Das Crotonylamin entsteht also nur, wenn das Ammoniak mit der Crotonylverbindung *in condicione nascendi* zusammentrifft.

Trotz der wenig befriedigenden Ausbeute gedenke ich doch, von diesem Senföle ausgehend, die Geschichte der Crotonylverbindungen noch etwas weiter zu verfolgen, jedenfalls aber das Crotonylamin daraus darzustellen.

Noch will ich nicht unerwähnt lassen, dass bei analoger Behandlung des Amylenbromids ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet und bereits erhebliche Mengen eines ziemlich hoch siedenden Senföls gewonnen worden sind, welches offenbar die Zusammensetzung

$$C_6 H_9 NS = \left.\begin{matrix} C_5 H_9 \\ CS \end{matrix}\right\} N$$

zeigen wird.

Angesichts der sich mehr und mehr vervollständigenden Reihe der dem Allylsenföle homologen Körper lag die Frage nach einem Vinylsenföle und somit auch nach einem Vinylamin sehr nahe. Ich hatte früher bei der Darstellung der Aethylenbasen unter den Reactionsproducten oft nach einem vinylirten Ammoniak gesucht, aber niemals Andeutungen der Gegenwart eines solchen Körpers wahrgenommen. Mit den Erfahrungen an der Hand, welche die Untersuchung der Crotonylverbindung geliefert hatte, habe ich von Neuem grössere Mengen von Bromäthylen auf alkoholisches Ammoniak einwirken lassen, und bei der Zersetzung des Reactionsproducts vermittelst Alkali die allerersten, vorzugsweise Ammoniak enthaltenden Antheile des Destillats gesondert aufgefangen. Wenn sich Vinylamin gebildet hatte, so musste es in diesem Destillat enthalten sein. Und in der That, als dasselbe mit Schwefelkohlenstoff und Sublimat behandelt wurde, bildeten sich jedesmal kleine Tröpfchen eines unzweifelhaften Senföls, welches mit Ammoniak eine krystallisirte Verbindung eingeht. Ich halte dieses Oel für Vinylsenföl, bin aber bis jetzt trotz mehrfacher Anläufe nicht im Stande gewesen, hinreichende Mengen des Körpers zu erhalten, um ihn untersuchen zu können. Zahlreiche Versuche, das

fertig gebildete Vinylbromid oder Vinyljodid zu amidiren, sind fehlgeschlagen; ich beabsichtige indessen diese Versuche noch weiter fortzusetzen.

---

151. A. W. Hofmann: Ueber das aetherische Oel von *Tropäolum majus*.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCVI: vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren habe ich gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über Senföle im Allgemeinen auch das Senföl der Benzylreihe[1]), die Verbindung

$$C_8 H_7 NS = \left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ CS \end{matrix}\right\} N$$

einer näheren Prüfung unterworfen. Bemerkenswerth erschien der Geruch dieses Körpers, welcher in so auffallender Weise an den der Brunnenkresse erinnerte, dass er zu einer Untersuchung dieser, sowie verschiedener anderer Pflanzen auffordern musste, welche einen ähnlichen Geruch besitzen.

Gelegenheit zu Untersuchungen dieser Art ist mir vor Kurzem durch die Güte des Hrn. Dr. Hugo Trommsdorff geworden, welcher so freundlich war, in seinem Laboratorium eine Reihe von senfölartig riechenden Pflanzen für mich destilliren zu lassen.

Die Kapuzinerkresse (*Tropäolum majus*, der Familie der Tropäolaceen angehörig), die bekannte Zierpflanze unserer Gärten, hat einen an Kresse erinnernden Geruch und wird auch von denselben Raupen heimgesucht wie die Cruciferen. Zur Darstellung des Oels wurden 300 Kilo der Pflanze (Kraut, Blüthen, unreifer Saamen) in mehreren Operationen mit Wasserdampf destillirt. Man erhielt ein ölreiches Destillat, welches direct mit reinem Benzol ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb das Pflanzenöl zurück; es wurden im Ganzen 75 Grm. erhalten.

Das Oel, welches mir von Hrn. Trommsdorff übersendet wurde, war ein Gemenge verschiedener Substanzen. Der Siedepunkt stieg von 160° bis 300°, bei welcher Temperatur nicht unerhebliche Mengen eines braunen Rückstandes blieben. Auffallend war es alsbald, dass die verschiedenen Fractionen einen sehr ungleichen Geruch besassen, keine aber einen auch nur entfernt an Senföl erinnernden. Die ersten höchst widerwärtig riechenden Fractionen enthielten Spuren von Schwefel, der in den höheren Fractionen gänzlich fehlte. War somit eine Quelle des Interesses versiegt, so wurde dieses alsbald wieder geweckt, als sich die Gegenwart von Stickstoff in dem Oele in unzweifel-

---

[1]) Hofmann, diese Berichte I, 201.

hafter Weise constatiren liess. Nach einigem Fractioniren wurde das Quecksilber bei 226° stationär, bei welcher Temperatur die bei weitem grössere Menge des Tropäolumöles überdestillirte.

Der bei 226° (231°.9 corr.) siedende Bestandtheil des Tropäolumöles ist eine farblose, das Licht stark brechende aromatische Flüssigkeit, welche bei 18° das Vol.-Gew. 1.0146 besitzt. Mit Natrium erhitzt, liefert das Oel reichliche Mengen von Cyan. Mit Alkali gegeschmolzen und selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali entwickelt es Ströme von Ammoniak Die Analyse zeigte, dass dieses Oel ein Nitril und zwar das Nitril einer Toluylsäure ist. Der Formel

$$C_8 H_7 N$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_8	96	82.05	81.60
H_7	7	5.98	6.19
N	14	11.99	—
	117	100.00.	

Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass die vorliegende Verbindung das von Hrn. Cannizzaro[1]) entdeckte, durch Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischem Kali erhaltene Nitril der Alphatoluylsäure (Phenylessigsäure) ist. Dasselbe ist auch noch vor Kurzem erst von Hrn. Radziszewski[2]) studirt worden, welcher den Siedepunkt bei 229° fand. Zur Vergleichung habe ich die Verbindung ebenfalls noch einmal dargestellt und mich überzeugt, dass sie in jeder Beziehung mit dem Tropäolumöl übereinstimmt.

Den charakteristischsten Beweis für die Identität beider Körper liefert das Verhalten des Tropäolumöles gegen Alkalien. Es wurde bereits erwähnt, dass dasselbe Ammoniak entwickelt. Das Nitril geht hierbei in Phenylessigsäure über. Das Kaliumsalz wurde mit Salzsäure versetzt, die Säure in Aether aufgenommen und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand ein Paar mal aus Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden breite Blätter erhalten, welche bei 76° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Der Formel

$$C_8 H_8 O_2$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_8	96	70.59	71.05
H_8	8	5.88	6.09
O_2	32	23.53	—
	136	100.00	

[1]) Cannizzaro, Ann. Chem. Pharm. XCVI, 246.
[2]) Radziszewski, diese Berichte III, 198.

Sowohl die niedriger, als auch die höher siedenden Fractionen des Tropäolumöles lieferten bei der Behandlung mit alkoholischem Kali noch reichliche Mengen von Phenylessigsäure. Als die alkoholische Lösung, sobald sich kein Ammoniak mehr entwickelte, mit Wasser verdünnt wurde, schieden sich kleine Mengen eines flüssigen Kohlenwasserstoffs aus, der nicht weiter untersucht wurde.

Bei einigen der im Vorstehenden beschriebenen Versuchen hat mir Hr. R. Bensemann assistirt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

---

152. A. W. Hofmann: Ueber das ätherische Oel von *Nasturtium officinale.*

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

Nach dem Ergebnisse, welches die Untersuchung des Oeles der Kapuzinerkresse geliefert hatte, war nur geringe Aussicht vorhanden, dass die gewöhnliche Brunnenkresse ein Senföl liefern werde.

Das Material für meine Versuche verdanke ich ebenfalls Hrn. Dr. Hugo Trommsdorff. In der zweiten Hälfte des Juni, der Blüthezeit der Pflanze, wird alljährlich ein Theil der Kressengräben bei Erfurt gereinigt, so dass Hrn. Trommsdorff grosse Mengen der ausgerodeten Pflanze zu Gebote standen. Es wurden im Ganzen 600 Kilo in sechs Operationen verarbeitet und beiläufig 600 Kilo Wasser als Destillat erhalten. Dieses zeigte, auch nach Zusatz von Kochsalz und Glaubersalz. keine ölige Ausscheidung und wurde daher zur Gewinnung des Oeles mit dem flüchtigsten Theile des sog. Petroleumäthers ausgeschüttelt. Da sich durch Erhitzen im Wasserbade nicht alles Petroleum entfernen liess, so wurde dasselbe in einem auf 140° erhitzen Paraffinbade abgetrieben. Der so erhaltene Rückstand, der immer noch nicht ganz frei von Petroleum war, wog kaum mehr als 40 Grm.

Das mir übersendete Oel roch nicht mehr nach Kresse; bei der Destillation erwies es sich, wie das Tropäolumöl, als ein Gemenge. Es begann bei 120° zu sieden, der Siedepunkt stieg aber bald über 200° und schliesslich bis auf 280°. Nach einigem Fractioniren siedete bei 253.°5 (261.° corr.) eine reine Substanz, welche sich bei der Behandlung mit Alkali, gerade so wie das Tropäolumöl, als ein Nitril zu erkennen gab. Das Nasturtiumöl ist etwas schwerer wie Wasser; bei 18° hat es das Vol.-Gew. 1.0014. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_9 H_9 N$$

ausgedrückt, welche folgende Zahlen verlangt:

		Theorie.	Versuch.
C_9	108	82.44	82.11
H_9	9	6.87	7.13
N	14	10.69	—
	131	100.00.	

Der Formel nach lag also in dem Nasturtiumöl ein Homologon des Tropäolumöles vor.

Um über die Constitution des Nitrils näheren Aufschluss zu erhalten, musste noch die aus demselben entstehende Säure untersucht werden. Mit Alkali geschmolzen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, lieferte das Nitril ein Salz, welches durch Salzsäure zersetzt an Aether einen sauren Körper ausgab. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb derselbe als ein farbloses Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die Säure ist sowohl in Alkohol als auch in Aether sehr löslich, schwerlöslich in Wasser. Aus wässriger Lösung schied sie sich in feinen zarten Nadeln aus, welche in einzelnen Fällen die Länge fast eines Decimeters erreichten. Der Schmelzpunkt von 47° charakterisirte die Substanz alsbald als die vielnamige Säure, welche von den HH. Erlenmeyer und Alexejeff[1]) unter den Reductionsproducten der Zimmtsäure entdeckt und als Homotoluylsäure beschrieben, von Hrn. A. Schmitt[2]) aus der Bromzimmtsäure erhalten und Cumoylsäure genannt, von Hrn. Th. Swarts[3]) endlich als secundäres Product bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bromstyrol und Kohlensäure mittels Natrium gewonnen und als Hydrozimmtsäure bezeichnet worden ist, und welcher ihrer Constitution nach der Name Phenylpropionsäure zukommt. Wäre noch ein Zweifel gewesen, er hätte durch die Verbrennung schwinden müssen. Die Formel

$$C_9\ H_{10}\ O_2$$

verlangt:

		Theorie.	Versuch.
C_9	108	72.00	72.00
H_{10}	10	6.67	6.94
O_2	32	21.33	—
	150	100.00.	

Noch verdient bemerkt zu werden, dass das Nitril der Phenylpropionsäure den HH. Fittig und Kiesow[4]) bereits flüchtig durch die Hände gegangen ist, als sie das Monochloraetylbenzol mittelst

[1]) Erlenmeyer und Alexejeff, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 375.
[2]) A. Schmitt, Ann Chem. Pharm. CXXVII, 319.
[3]) Swarts, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 229.
[4]) Fittig und Kiesow, Ann. Chem. Pharm. CLVI, 245.

Cyansubstitution in Phenylpropionsäure überführten. In dem Reactionsproduct des Monochloraethylbenzols mit Cyankalium, welches sie durch Kochen mit Alkali in Phenylpropionsäure verwandelten, war offenbar das Nasturtiumöl fertig gebildet enthalten.

Ausser dem Nitril der Phenylpropionsäure waren in dem zur Untersuchung gelangten Oele noch Kohlenwasserstoffe zugegen, deren Untersuchung aber kein Interesse bot, zumal auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass sie noch aus dem zur Gewinnung des Nitrils verwendeten Petroleumäther stammten.

Noch will ich erwähnen, dass sich aus den höheren Fractionen einige schön ausgebildete Dodekaëder abgesetzt hatten, auf deren Untersuchung ich wegen Mangels an Material leider verzichten musste.

Die nächste Veranlassung zur Untersuchung des Tropäolumöls sowohl als des Nasturtiumöls war die auf die Wahrnehmungen des Geruchs der Pflanzen sich stützende Vermuthung, dass sie Verbindungen sein möchten, welche in die Reihe der aromatischen Senföle gehören. Statt der aromatischen Senföle wurden aromatische Nitrile aufgefunden, und bei der engen Beziehung zwischen den beiden Körpergruppen lag die Frage nahe, ob nicht etwa doch ursprünglich Senföle in den Pflanzen vorhanden gewesen seien, welche erst während der Darstellung durch Entschwefelung in Nitrile übergegangen wären. Es ist bekannt, dass die Senfölfabrikanten Schwefelwasserstoff durch ihre Destillirapparate strömen lassen, damit die Innenwand, mit Schwefelkupfer überzogen, weniger entschwefelnd wirke, und dass das Senföl *par excellence* nichtsdestoweniger stets erhebliche Mengen von Cyanallyl (Crotonitril) enthält. Ich selbst habe vor einiger Zeit[1]) gezeigt, dass die Senföle bei der Berührung mit Triätylphosphin zuerst in phosphor- und stickstoffhaltige Harnstoffe übergehen, welche sich dann in Triätylphosphinsulfid und Isonitrile verwandeln, und ganz vor Kurzem noch ist von Hrn. Weith[2]) die Bildung von Nitrilen aus Senfölen mittelst metallischen Kupfers erzielt worden. Darf man angesichts dieser Erfahrungen annehmen, die aus *Tropäolum majus* und *Nasturtium officinale* gewonnenen Nitrile beziehungsweise der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure seien in den Pflanzen als Benzyl- und Xylylsenföl enthalten gewesen? Ich bin geneigt, diese Frage zu verneinen, und zwar einmal, weil die Behandlung der Pflanzen mit Wasserdampf, wie mir Hr. Trommsdorff mittheilt, in grossen Holzbottichen vorgenommen wurde, deren Construction den austretenden Dampf nur kurze Zeit

---

[1]) Hofmann, diese Berichte III, 766.
[2]) Weith, diese Berichte VI, 212.

mit Metall in Berührung liess, dann aber auch, weil die Umbildung der Senföle in Nitrile, soweit meine Erfahrungen reichen, nur sehr langsam und unvollkommen von statten geht. Ich habe nämlich, grade im Hinblick auf die hier angeregte Frage, die Entschwefelung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer des Oefteren ausgeführt, und zwar in ganz erheblichem Maasstabe, aber statt einer befriedigenden Ausbeute, wie sie Hr. Weith beschreibt, stets nur ganz wenige Procente Benzonitril erhalten, so dass ich fast glauben muss, unter wesentlich anderen Bedingungen gearbeitet zu haben, obwohl ich nach Kräften bemüht gewesen, genau das angegebene Verfahren einzuhalten. Die Einwirkung des Kupfers auf das Phenylsenföl stellte sich in meinen Versuchen als ein sehr complexer Zersetzungsprocess dar, dessen Hauptproduct keineswegs Isobenzonitril oder das isomere Benzonitril, sondern neben harzigen Substanzen ein krystallinischer Körper ist, von dem man bei der Destillation der Masse sehr erhebliche Mengen gewinnt. Diese von mir bei der Behandlung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer erhaltenen Krystalle erwiesen sich als schwefelhaltig und wurden nach Entfernung der in reichlicher Menge gleichzeitig gebildeten harzartigen Materien, durch die Beobachtung der Eigenschaften und durch eine Schwefelbestimmung als gewöhnlicher Diphenylharnstoff erkannt: Die Analyse ergab 14.33 pCt., die Theorie verlangt 14.03 pCt. Schwefel.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen Hrn. A. Helms für seine werthvolle Hülfe bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu danken.

---

153. A. W. Hofmann: Ueber Methylanilin.

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

Als ich vor mehr als zwanzig Jahren das Methylanilin entdeckte [1]), hab' ich mir nicht träumen lassen, dass dieser Körper dereinst Gegenstand einer schwunghaften Fabrikation werden würde.

Meine Untersuchungen über die Anilinfarbstoffe, haben mich in letzter Zeit mit den Methylderivaten des Anilins wieder mehrfach in Berührung gebracht und einige fragmentarische Erfahrungen, welche ich über diese Körper eingesammelt habe, scheinen mir der Veröffentlichung nicht ganz unwerth.

Das „Methylanilin", welches im Handel vorkommt, ist weit entfernt, eine reine Verbindung zu sein; es enthält fast immer reichliche

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm LXXIV, 150.

Mengen von Anilin und Dimethylanilin. Für verschiedene Zwecke, zumal aber für die bessere Erkenntniss der durch Oxydation aus dem Methylanilin entstehenden Farbabkömmlinge, war es mir von Interesse das Monomethylanilin im Zustande vollendeter Reinheit aus dem leicht zugänglichen Handelsproducte darzustellen. Nach einigen Versuchen fand ich eine Methode, welche nichts zu wünschen übrig lässt; sie gründet sich auf dasselbe Princip, das ich früher für die Trennung der Aethylbasen verwerthet habe [1]).

Das mir zur Verfügung stehende Material siedete sehr constant zwischen 190° und 193°; mit Chlorkalk zeigte es nur noch eine geringe Anilinreaction. Es enthielt gleichwohl noch sehr nennenswerthe Mengen Anilin, wie sich alsbald ergab, als das Oel mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde. Augenblicklich schieden sich reichliche Mengen eines krystallinischen Sulfates ab, welches sich bei näherer Untersuchung als reines Anilinsulfat erwies. Die Krystalle wurden von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Flüssigkeit — ungelöste Base und Sulfatlösung — durch Leinwand abpresste, und der Zusatz von Schwefelsäure eingestellt, sobald das Filtrat noch weiter mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure versetzt, zur Bildung von Krystallen nicht länger Veranlassung gab.

Indem man das Gemenge von Basen und Sulfaten mit Alkali behandelte, gewann man eine Mischung von Methylanilin und Dimethylanilin, welches höchstens noch Spuren von Anilin enthalten konnte. Die Trennung dieser beiden Basen liess sich nun leicht durch Acetylirung bewerkstelligen, insofern nur noch das Monomethylanilin eine Acetverbindung zu erzeugen im Stande war.

Die Acetgruppe konnte entweder durch Behandlung mit Eisessig oder aber durch die Einwirkung von Acetylchlorid in das Methylanilin eingeführt werden. Die erstere Methode ist sehr zeitraubend und bewirkt zuletzt doch keine vollständige Umwandlung, während die letztere eine momentane und vollständige Umbildung bedingt.

Das Chloracetyl wirkt mit grosser Heftigkeit auf die wasserfreien Amine ein; man lässt es am besten durch einen Tropftrichter in den Ballon eintreten, welcher mit Rückflusskühler versehen ist. Sobald sich die Mischung nicht mehr erheblich erwärmt, ist die Reaction vollendet und man hat nun je nach den Verhältnissen, in denen beide Basen vorhanden waren, ein Gemenge verschiedener Verbindungen, dessen Natur man übersieht, wenn man sich erinnert, dass bei Anwesenheit derselben in gleicher Moleculzahl, die Reaction nach der Gleichung

---

[1]) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI, 66.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N$$

$$+ \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N.HCl$$

verlaufen muss. Wäre nur Monomethylanilin vorhanden gewesen, so würde begreiflich die Hälfte desselben in salzsaures Salz verwandelt worden sein; hätte reines Dimethylanilin vorgelegen, so würde sich nur ein Additionsproduct gebildet haben, welches bei der subsequenten Einwirkung des Wassers in salzsaures Dimethylanilin und freie Essigsäure gespalten worden sein würde.

Giesst man das Product der Einwirkung des Acetylchlorids auf das Basengemenge in heisses Wasser, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle lange Nadeln von Methylacetanilid aus, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 104°; sie destillirt zwischen 240 und 250° unverändert über.

Der Formel

$$C_8H_{11}NO = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_9	108	72.48	71.99
H_{11}	11	7.38	7.49
N	14	9.39	—
O	16	10.75	—
	149	100.00.	

Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen noch mehr Krystalle, und wenn man aus dem schliesslich bleibenden Rückstande von salzsaurem Salze die Base ausscheidet, so gewinnt man bei der Destillation, nachdem das Dimethylanilin übergangen ist, oft noch eine weitere Ausbeute an Acetverbindung.

Die Abscheidung des Methylanilins aus der Acetverbindung mittelst der Alkalien gelingt nur langsam und schwierig; viel schneller geht die Umbildung unter dem Einflusse siedender Salzsäure von statten. Diese Methode empfiehlt sich überhaupt für ähnliche Fälle; eine ganze Reihe von Acetverbindungen, welche nur schwierig von den Alkalien angegriffen wurden, konnten mit Leichtigkeit mittelst Säure zerlegt werden.

Das aus der Acetverbindung abgeschiedene Monomethylanilin ist eine reine Substanz. In salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt,

lieferte es ein schön krystallisirtes Platinsalz, dessen Analyse genau die dem Methylanilinsalz entsprechenden Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Platin	31.51	31.50	31.507.

Das Vol.-Gew. wurde bei 15° zu 0.976 gefunden. Der Siedepunkt lag zwischen 190 und 191°, also merkwürdiger Weise nur um ungefähr 1° niedriger als der des Dimethylanilins. Um einen durch etwaige Ungenauigkeit des Thermometers veranlassten Irrthum auszuschliessen, wurde ganz reines Dimethylanilin (aus Trimethylphenylammoniumjodid dargestellte) sowie auch reines Anilin gleichzeitig nochmals mit demselben Thermometer auf ihren Siedepunkt untersucht. Ersteres, welches früher bei 192° gesiedet hatte, zeigte den Siedepunkt 191 bis 192°; Anilin siedete bei 182°.

Hr. S. Reimann hat die Güte gehabt nach diesem Verfahren grössere Mengen von reinem Monomethylanilin darzustellen und mich auf diese Weise in den Stand gesetzt, einige Angaben, welche ich früher über diesen Körper gemacht habe[1]), zu berichtigen. Reines Monomethylanilin giebt keine Reaction mehr mit Chlorkalklösung; auch wird aus dem oxalsauren Salze beim Erhitzen kein Anilin zurückgebildet. Wenn ich früher anderer Meinung war, so muss die kleine Menge Substanz, mit der ich damals zu operiren hatte, wodurch die völlige Abscheidung von Anilin sehr erschwert wurde, diesen Irrthum entschuldigen.

---

154. A. W. Hofmann: Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecul.

(Zweite Mittheilung.)

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

In einem vor anderthalb Jahren veröffentlichten Aufsatze[2]) habe ich gezeigt, dass sich bei der Einwirkung hoher Temperaturen auf die Chloride, Bromide und Jodide der mono-, di- und trisubstituirten Methylderivate des Phenylammoniums die Methylgruppen in der Weise verschieben, dass zuerst aus der quartären eine tertiäre, dann aus der tertiären eine secundäre und endlich aus der secundären eine primäre Verbindung entsteht, indem die Methylgruppen in den Phenylkern eintreten. Am Schlusse dieser Abhandlung bemerkte ich, dass ich beabsichtige, diese Beobachtungen etwas zu verallgemeinern. Einige in

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 150.
[2]) Hofmann, diese Berichte V, 704.

dieser Richtung angestellte Versuche sind im Laufe dieses Winters angestellt worden, bei welchen mir Fräulein Julie Lermontoff mit ebenso grosser Umsicht wie vollendeter Erperimentirkunst höchst werthvolle Hülfe geleistet hat.

Wanderung der Aethylgruppe. Das zu den Versuchen verwendete Aethylanilin stammte aus den Werkstätten der HHrn. Dr. Martius und Dr. Mendelssohn-Bartholdy und war von Hrn. Georg Krell durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Aethylalkohol dargestellt worden Es zeigte nach mehrfachem Fractioniren den Siedepunkt 204—206°; mit Platinchlorid bildete es ein ölförmiges Salz, welches allmählich fest ward; mit Schwefelsäure oder Salzsäureflüssigkeit zusammengebracht, lieferte es kein krystallisirtes Salz. Wurde aber wasserfreies Chlorwasserstoffgas in die Basen eingeleitet, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse.

Das auf diese Weise erhaltene salzsaure Salz des Aethylanilins wurde nunmehr in geschlossenen Röhren einer Temperatur von 300 bis 330° unterworfen. Als man die Röhren nach etwa drei Stunden erkalten liess, hatten sich die Krystalle in einen braunen honigartigen Syrup verwandelt, der auch bei völligem Erkalten keine krystallisirte Structur zeigte. Als aber die Einwirkung der Wärme 12 bis 18 Stunden angedauert hatte, war der Syrup wieder in Krystalle übergegangen, die allerdings in einer braunen harzartigen Materie eingebettet waren. Der Versuch wurde jetzt unterbrochen, der Röhreninhalt mit Wasser behandelt, wobei das harzige Zersetzungsproduct ungelöst zurückblieb, und das Filtrat zur Abscheidung der Base mit Alkali versetzt. Diese Base war keine secundäre Base, kein Aethylanilin mehr, sondern gab sich sogleich als eine primäre Base als Phenäthylamin zu erkennen. Ein Tropfen derselben mit selbst verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, erstarrte alsbald zu schwerlöslichen krystallinischen Massen; beim Vermischen mit Platinchlorid entstand augenblicklich ein in schönen sternförmig gruppirten Nadeln anschiessendes Platinsalz.

Bei der Destillation ging das Hauptproduct zwischen 212° und 216° über; es hatten sich aber auch noch höhersiedende Basen gebildet; das Thermometer zeigte zuletzt bis über 230°.

Die zwischen 212° und 216° siedende Base wurde in das Platinsalz übergeführt, dessen Analyse unzweideutig darauf hinwies, dass die Reaction in dem durch die Erfahrungen in der Methylreihe angedeuteten Sinne stattgefunden hatte

$$C_6H_5, C_2H_5 . HN . HCl = (C_6H_4 . C_2H_5) H . HN . HCl,$$

denn es wurden trotz der völligen Aenderung in den Eigenschaften die Platinprocente des Aethylanilinsalzes gefunden:

	Theorie.	Versuch.
Platin	30.22	30.09.

Dass hier wirklich eine primäre Base vorlag, wurde noch durch einen besonderen Methylirungsversuch constatirt. Bei mehrmals wiederholter Behandlung mit Jodmethyl war die zwischen 212° und 216° siedende Fraction in ein schön krystallisirtes quartäres Jodid übergegangen, welches in letzter Instanz zur Entfernung von etwa noch vorhandener unvollständig substituirter Base mit Alkali behandelt und, nach der Umwandlung des letzteren in Carbonat, in Alkohol gelöst, mit Aether gefällt, und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analyse zeigte, dass 3 Methylgruppen aufgenommen worden waren.

Der Formel

$$C_{11} H_{18} N I = (C_6 H_4 . C_2 H_5) (CH_3)_3 N I$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Jod	43.64	43.54.

Die höher siedenden Fractionen des durch die Einwirkung der Warme auf Aethylanilinchlorhydrat gebildeten basischen Productes bestehen auch noch vorzugsweise aus Phenäthylamin, wenigstens gab ein aus denselben dargestelltes Platinsalz einen nur wenig verminderten Platingehalt (29.7 pCt). Der höhere Siedepunkt war offenbar durch die Bildung von kleinen Mengen einer Base mit zweifach äthylirten Phenylkern bedingt, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2[C_6 H_5 . C_2 H_5 . HN . HCl] = [C_6 H_3 (C_2 H_5)_2] H . HN . HCl + C_6 H_5 . HHN . HCl.$$

Das Phenäthylamin, welches in diesen Versuchen durch Atomwanderung im Molecule entstanden war, ist bereits auf anderem Wege erhalten worden. Gleichzeitig ist die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylbenzol einerseits von den HH. F. Beilstein [1]) und A. Kuhlberg, andrerseits von Hrn. Martius [2]) und mir selber studirt worden. Unter den verschiedenen Nitroverbindungen, welche diese unabhängig von einander ausgeführten Untersuchungen kennen gelehrt haben, ist ein bei 145° siedendes Mononitrosubstitut, welches bei der Reduction ein mit dem oben beschriebenen gleich zusammengesetztes primäres Monamin liefert. Beilstein und Kuhlberg geben den Siedepunkt zwischen 213° und 214°; wir fanden ihn zu 212°. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der auf beiden Wegen gewonnenen Basen sowie ihrer Salze, zumal der charakteristischen schwerlöslichen Sulfate lässt keinen Zweifel, dass dieselben identisch sind.

---

[1]) P. Beilstein und A. Kuhlberg, Zeitschr. Chem. 1869, 524.
[2]) Martius und Hofmann, diese Berichte II, (1869) 411.

Wanderung der Amylgruppe. Das zu den Versuchen angewendete Amylanilin war durch zwölfstündiges Erhitzen vom Anilinchlorhydrat mit Amylalkohol auf 200° gewonnen worden. Die Hauptmasse des durch Alkali abgeschiedenen Reactionsproductes siedete zwischen 250° und 260°, aus der sich das Amylanilin mit dem für die aus Jodamyl dargestellte Base beobachteten Siedepunkt von 258° durch Fractionirung gewinnen liess. Das Amylanilin besitzt die Eigenschaften der secundären Monamine, es erstarrt weder mit Salzsäure noch Schwefelsäure zu krystallisirten Salzen; mit Platinchlorid bildet es eine sich ölig ausscheidende langsam festwerdende Verbindung.

Das Amylanilin wurde nunmehr durch Sättigung mit trockenem chlorwasserstoffsauren Gase in Chlorhydrat verwandelt, und dieses in zugeschmolzenen Röhren auf 300 bis 340° erhitzt. Auch in diesem Falle war das Salz nach 12 Stunden in eine von harzigen Substanzen umschlossene Krystallmasse verwandelt worden, welche in Wasser gelöst und filtrirt mit Alkali ein basisches Oel von nahezu dem Siedepunkt des angewendeten Amylanilins, aber von wesentlich verschiedenen Eigenschaften lieferte. Das ganze Gehabe, zumal aber die Fähigkeit, ein zwar leicht schmelzbares, jedoch gut krystallisirendes Chlorhydrat, ein schwerlösliches, krystallinisches Sulfat, sowie auch ein gut krystallisirendes Platinsalz zu bilden, bezeichnete alsbald die Umwandlung der secundären in eine primäre Base:

$$C_6 H_5 . C_5 H_{12} . H N . HCl = (C_6 H_4 . C_5 H_{11}) H H N . HCl.$$

Das zwischen 260 und 265° siedende basische Product wurde in ein Platinsalz verwandelt, dessen Analyse, wie im Voraus erwartet werden durfte, die Zusammensetzung des Amylanilinplatinsalzes ergab.

	Theorie.	Versuch.
Platin	26.79	26.78.

Um das Phenamylamin als primäre Base zu charakterisiren, wurde auch in dem vorliegenden Falle die Darstellung eines quartären Ammoniumjodids nicht unterlassen. Der Versuch wurde mit Jodmethyl ausgeführt und die Reinigung des Productes in bekannter Weise bewerkstelligt. Es wurden, wie bei dem Versuche mit Phenaethylamin, 3 Methylgruppen fixirt. Das quartäre Jodid krystallisirt mit Leichtigkeit; seiner Zusammensetzung

$$C_{14} H_{24} N I = (C_6 H_4 . C_5 H_{11}) (C H_3)_3 N I$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Jod	38.1	38.02.

Wie die salzsauren Salze des Aethyl- und Amylanilins werden wohl auch die höher substituirten Aniline dieser Reihen die Erschei-

nung der Atomwanderung zeigen, und ebenso auch die mit Hülfe anderer Alkoholreihen gewonnenen Anilinderivate.

Schliesslich mögen indessen noch einige negative Versuche kurze Erwähnung finden. Es schien mir von Interesse, zu ermitteln, ob unter den hier in Frage kommenden Bedingungen die Phenylgruppe auch noch eine zweite Phenylgruppe aufnehmen könne. Zu dem Ende wurde chlorwasserstoffsaures Diphenylamin mehrere Tage lang auf 360° erhitzt; es hätte sich salzsaures Xenylamin bilden können.

$$C_6H_5 . C_6H_5 . HN . HCl = (C_6H_4 . C_6H_5)HHN\ HCl.$$

Allein das Salz hatte keine Veränderung erlitten.

In ähnlicher Weise erfolglos sind die Versuche geblieben, Methylverschiebungen in nicht-aromatischen Ammoniumsalzen zu bewerkstelligen. Aus Tetramethylammoniumjodid hätten möglicher Weise tertiäre, secundäre und primäre Salze entstehen können:

$$(CH_3)_4NI = C_2H_5(CH_3)_2HNI = (C_2H_5)_2H_2NI =$$
$$C_3H_7 . CH_3 . H_2NI = C_4H_9 . H_3NI$$

Allein tagelang bei der Temperatur des schmelzenden Bleis erhalten, wird das Tetramethylammoniumjodid nicht verändert.

---

155. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche [1]).

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

Oxydirende Wirkung der Kohle. [28.]

Frisch bereitet löst sich das Leukanilin in Alkohol zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Aber auch nach längerem Aufbewahren hat sich die Base so wenig oxydirt, dass ihre Alkohol-Lösung kaum merklich geröthet erscheint. Versetzt man eine solche Lösung mit einer kleinen Menge feinzertheilter Thierkohle — wie sie alltäglich zur Entfärbung angewendet wird — und erhält die Flüssigkeit einige Augenblicke im Sieden, so zeigt es sich nach dem Filtriren, dass sie eine tiefcarmoisinrothe Farbe angenommen hat. Unter dem Einflusse des in den Poren der Kohle verdichteten Sauerstoffs hat sich eine erhebliche Menge des Leukanilins wieder in Rosanilin zurückverwandelt.

Oxydation, veranschaulicht durch die Bildung gefärbter aus ungefärbten Verbindungen bei Berührung mit der Luft. [29.]

Solche mit Oxydationserscheinungen Hand in Hand gehende Färbungen werden oft genug beobachtet; ein Jeder denkt alsbald an die

---

1) Vergl. diese Berichte IV, 248.

aus farblosem Stickoxyde sich bildende rothen Dämpfe, an das Blauwerden einer ungefärbten ammoniakalischen Kupferoxydullösung, an den Uebergang von Indigoweiss in Indigoblau. Allein weit glänzender noch, als in den erwähnten Fällen, zeigt sich die Erscheinung, wenn man eine durch Reduction entfärbte Lösung von Naphtalinroth [1]) mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt.

Das Naphtalinroth bildet eine sehr ephemere Leukoverbindung, welche sich durch Behandlung einer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub leicht erzeugen lässt. Wird eine mässig concentrirte Lösung von Naphtalinroth mit Zinkstaub einige Minuten lang im Sieden erhalten, so bildet sich eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Schliesst man, sobald die Luft durch den Alkoholdampf entfernt ist, die Mündung des Ballons mit einem Kork, so sinkt der Ueberschuss von Zink in der erkaltenden Flüssigkeit rasch zu Boden und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Benetzt man nun nach dem Erkalten die Innenwand des Ballons durch gelindes Umschwenken mit der farblosen Lösung der Leukoverbindung und entfernt alsdann den Kork, so bedingt die in den luftleeren Raum einstürzende Atmosphäre augenblicklich auf der Innenfläche des Gefässes die Bildung von Naphtalinroth, und der ganze Ballon erscheint alsbald intensiv carmoisinroth gefärbt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die gefärbte Flüssigkeit nur wieder zum Sieden erhitzt zu werden braucht, um ihre Farbe abermals zu verlieren und den Versuch von Neuem zu gestatten.

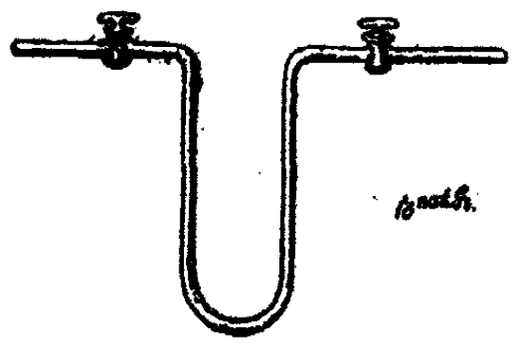
Flüssiger Phosphorwasserstoff. [30.]

Man ist vielfach der Ansicht, dass die Darstellung des flüssigen von Paul Thenard entdeckten Phosphorwasserstoffs schwierig und gefährlich sei, und pflegt ihn deshalb in Vorlesungen kaum zu zeigen, obwohl ohne seine nähere Kenntniss die Natur des selbstentzündlichen Gases unverständlich bleibt. Allein nichts ist einfacher als die Bereitung dieses merkwürdigen Körpers, wenn man der Vorschrift von P. Thenard folgt.

Ich bediene mich zu dem Ende eines U-Rohrs mit starken Glaswänden von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser, dessen umgebogene Schenkelende mit Glashähnen versehen sind. (Vergl. die Figur auf der folgenden Seite.) Dasselbe ist mit einer Kältemischung von beiläufig —16° bis 20° umgeben. Der aus 30 bis 50 Grammen (möglichst frischbereitetem) Phosphorcalcium langsam entwickelte Phosphorwasserstoff ist hinreichend, um in dem Bug eine durchsichtige Schicht der flüssigen Verbindung abzusetzen, welche für den Zweck der Vorlesung genügt. Die Entwicklungsflasche trägt eine schief durch den Kork tretende weite

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 374 und 412.

Röhre, welche unter der Oberfläche des Wassers von etwa 60° mündet, und durch welche man die Stückchen Phosphorcalcium einwirft. Eine halbe bis dreiviertel Stunden genügen für eine Operation.



Während sich die flüssige Verbindung ansammelt, entweicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Verdrängt man dasselbe durch einen Kohlensäurestrom, so tritt nach einigen Augenblicken an die Stelle der glänzenden Flamme ein kaum leuchtender Kegel grünlichen Lichtes von so geringer Temperatur, dass sich eine Kerze an demselben nicht mehr entzünden lässt. Es ist der in dem Kohlensäurestrom verdunstete flüssige Phosphorwasserstoff, welcher mit der Luft in Berührung verbrennt. Nunmehr wird die Kohlensäure wieder durch einen Strom brennbaren Gases, Wasserstoff z. B., ersetzt, und schon nach wenigen Augenblicken erscheint wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist.

Dichtigkeits-Maximum des Wassers. [31.]

Die Eigenschaft des Wassers, einige Grade über dem Gefrierpunkt ein Dichtigkeits-Maximum zu zeigen, welche in dem Haushalte der Natur eine so wichtige Rolle spielt, wird in Vorlesungen nur selten experimental zur Anschauung gebracht. Hope's reizender Versuch mit den beiden Thermometern ist zwar überzeugend wie nur ein Versuch es sein kann, eignet sich aber nicht zur Demonstration in einem Hörsaale. Auch der von Plücker und Geissler[1]) construirte sinnreiche Apparat ist mehr für die genaue Messung als für die Veranschaulichung der Erscheinung bestimmt; er ist theilweise seiner Zerbrechlichkeit wegen, theilweise auch wohl weil umständliche Vorversuche nöthig sind, in Vorlesungen niemals zur Verwerthung gekommen.

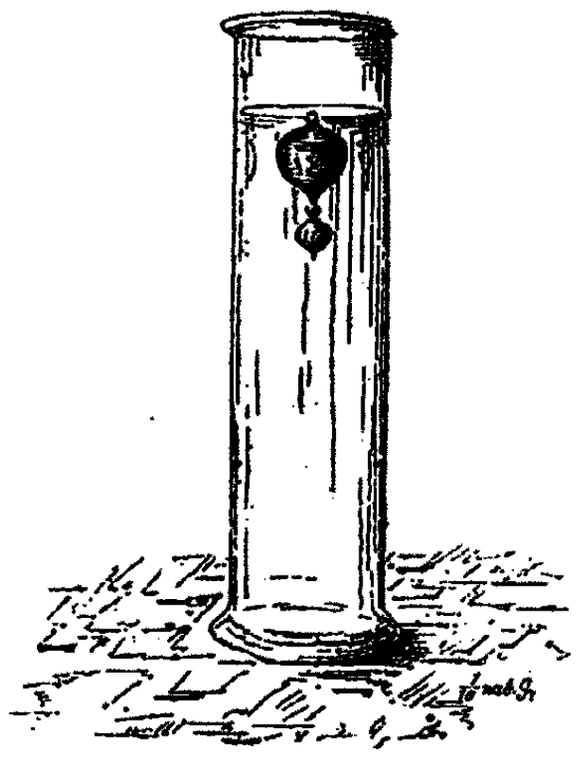
Unter diesen Umständen mag ein einfacher Apparat, den sich Jeder leicht beschaffen kann, nicht unwillkommen erscheinen.

Das Gewicht eines mit gefärbter Flüssigkeit gefüllten birnförmigen Glasgefässes ist so adjustirt, dass die Kugel in destillirtem Wasser

[1]) Plücker und Geissler, Pogg. Ann. LXXXVI, 238.

von + 4° zwar völlig eintaucht, aber gerade noch schwimmt. Ueberträgt man den Schwimmer in einen mit eiskaltem Wasser gefüllten Cylinder, so sinkt er alsbald zu Boden, und dieselbe Senkung erfolgt, wenn man ihn in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eintaucht. Oder man stellt den Versuch in der Art an, dass man das Glasgefass zunächst in Eiswasser bringt, in welchem es zu Boden sinkt, alsdann warmes Wasser zugiesst, wodurch es momentan gehoben wird, um durch weiteren Zusatz von warmen Wasser schliesslich wieder zu Boden zu fallen. Wird der Versuch auf diese Weise angestellt, so muss man das warme Wasser äusserst langsam und vorsichtig zufügen, weil sonst die Bewegung im Wasser die Erscheinung trübt.

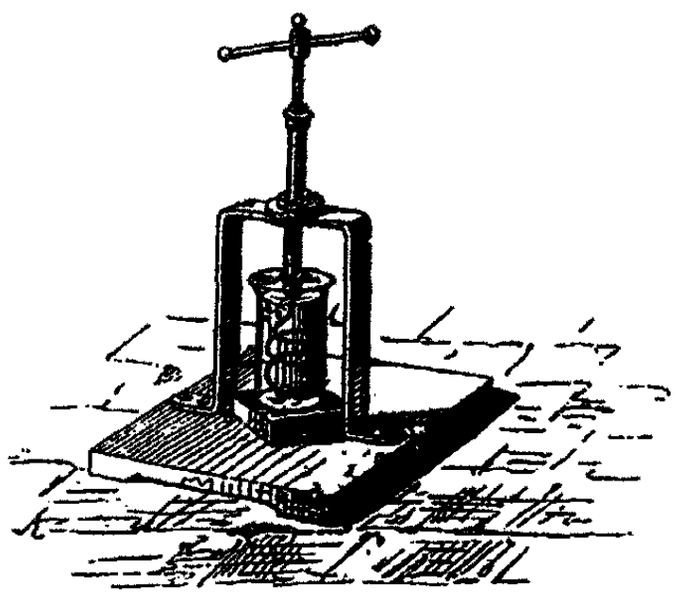
Wenn man die Birne selbst anfertigt, so bewerkstelligt man die genaue Einstellung des Gewichtes durch Anschmelzen kleiner Glasfäden an einer der beiden Stellen, an denen man das Gefäss ausgezogen und geschlossen hat.



Mit grösserem Vortheil aber wird man sich das Apparat von Künstlerhand anfertigen zu lassen. Man wähle alsdann farbiges Glas und beschwere ihn durch Eingiessen von Quecksilber; oder aber man lasse zwei birnförmige Gefässe machen, von denen das grössere als Schwimmer, das kleinere, Quecksilber enthaltende als Anhängegewicht dient, wie dies aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist. Solche Doppelschwimmer lässt Herr Dr. Münke (Warmbrunn u. Quilitz) bereits in farbigem Glase anfertigen. Das Gewicht muss allerdings noch adjustirt werden, was indess leicht durch Umwickeln des Glashakens mit Platindraht bewerstkelligt wird.

Natriumpresse. [32.]

Vor einiger Zeit bedurfte ich zur Ausführung verschiedener Versuche grösserer Mengen von Natriumdraht. Statt mich, wie früher des Oefteren, mit einem aus Glasröhren und Glasstäben *ad hoc* construirten Apparate zu behelfen, fand ich es zweckmässig, eine besondere Vorrichtung herstellen zu lassen. Der Apparat, welcher vortrefflich gearbeitet aus den Werkstätten der Herren Warmbrunn u. Quilitz hervorgegangen ist, bedarf kaum näher beschrieben zu werden, da ein Blick auf die nebenstehende Zeichnung für das Verständniss derselben ausreicht. Der hohle Messingcylinder, in welchem das Natrium zusammengedrückt wird, ist mit Bayonnetverschluss in dem eisernen



Bügel befestigt. Der Ansatzdüsen, durch welche das Metall mittelst der Schraube hindurchgetrieben wird, sind mehrere, so dass man je nach Bedürfniss dickere oder die feinsten Drähte herstellen kann. Lässt man den Metalldraht in Petroleum eintreten, so ist er vollkommen glatt und blank, und behält auch aus der Flüssigkeit entfernt, in Folge der anhängenden Oelschicht, einige Augenblicke seinen metallischen Charakter. Presst man das Metall in Quecksilber, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur alsbald ein sehr reines festes Natriumamalgam, welches man auf diese Weise von grosser Reinheit erhält.

Der Natriumdraht eignet sich trefflich zur Entwässerung schwer trocknender Flüssigkeiten. Ich habe ihn des Oefteren zur Darstellung wasserfreier Amine benutzt.

Minder günstige Resultate wurden erzielt, als der Draht zur Zerlegung von Gasen dienen sollte. Bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäuregas gebracht, überzieht er sich momentan mit einer dünnen Schicht von Kochsalz, welche jeder weiteren Einwirkung eine Grenze setzt.

Dagegen ist die Natriumpresse als ein Vorlesungsapparat ganz besonders zu empfehlen, da sie einige der Charaktere der Alkalimetalle in überraschender Weise zur Anschauung bringt.

Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch zur Veranschaulichung des Verhaltens der Alkalimetalle zum Wasser. [33.]

Nach der Verbrennung des Metalls schwimmt das gebildete Kaliumhydrat noch einige Augenblicke als glühende Kugel auf dem Wasser, um schliesslich mit explosivem Aufzischen in demselben zu verschwinden. Um die Ursache der kleinen Explosion zu illustriren, bediene ich mich seit vielen Jahren eines Versuches, welcher in dieser Anwendung einem grösseren Kreise von Fachgenossen, dem ich ihn vor einiger Zeit zeigte, unbekannt war, weshalb er hier kurz erwähnt werden möge. Ich glaube, dass der Versuch, obwohl für einen ganz anderen Zweck, zuerst von Herrn Boutigny angestellt worden ist.

Ein Ellipsoid aus reinem Silber von etwa 150 — 160 Grm. Gewicht ist mit einer Oese versehen, durch welche zur Handhabung ein starker Kupferdraht geschlungen ist. Nun wird das Silber entweder über einem kräftigen Luftbrenner oder mit Hülfe eines Gebläses zur stärksten Rothgluth gebracht und alsdann rasch in ein grosses Becherglas voll Wasser eingesenkt. Das erhitzte Metall taucht ohne Zischen in das Wasser ein und hält sich 5 bis 6 Secunden sichtbar rothglühend unter der Oberfläche. Alsdann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, bei welcher das Wasser nach allen Seiten umhergeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Dr. A. Bannow und Julius Uppenkamp, die mich bei Ausbildung einiger der beschriebenen Versuche freundlichst haben unterstützen wollen, meinen besten Dank zu sagen.

---

156. Paul Wagner: Weitere Beobachtungen über das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCI.)

Im weiteren Verfolg meiner Arbeit, deren erste Ergebnisse ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt habe, bin ich zu dem Paratoluidin übergegangen und habe aus demselben die Nitroacettoluidide dargestellt, um, über die Nitrotoluidine hinweggehend, zu den entsprechenden Nitrokresolen zu gelangen.

Da sich bei der Nitrirung des Acettoluidids am leichtesten und in überwiegender Menge die Dinitroverbindung bildet, so will ich

zunächst das Verhalten des Dinitroacettoluidids beschreiben. Nach längerem Kochen der Dinitroverbindung, wobei reichliche Ammoniakentwickelung wahrgenommen wurde, suchte ich das Dinitrokresol in ähnlicher Weise wie das Nitrophenol zu gewinnen, konnte jedoch kaum Spuren des Körpers auffinden, und auch in einem zweiten, in gleicher Art und mit vieler Vorsicht angestellten Versuche wurden nur unfassbare Zersetzungsproducte beobachtet.

Es schien daher, um die Reaction besser überwachen zu können, zweckmässig, zunächst die Acetgruppe aus der Verbindung zu eliminiren, was durch alkoholisches Ammoniak bei 160°—180° mit grosser Leichtigkeit erzielt wird. Auf diese Weise wurde eine fast theoretische Ausbeute an Dinitrotoluidin erhalten. Diese Methode ist überhaupt für die Darstellung von Nitraminen mit alkaliunfester Nitrogruppe sehr zu empfehlen. Die Acetgruppe tritt in dieser Reaction nicht als Acetamid, wie man wohl hätte erwarten können, sondern in der Form von Ammoniumacetat aus.

Das Dinitrotoluidin wurde nunmehr mit schwacher Natronlauge im Sieden erhalten, wobei eine starke Ammoniakentwickelung erfolgte. Nach einer halben Stunde war die Reaction beendigt, die Flüssigkeit enthielt kein Dinitrotoluidin mehr, setzte aber beim Erkalten rothe Nadeln ab, welche als das Natriumsalz des Dinitrokresols erkannt wurden. Mit Salzsäure versetzt lieferten dieselben einen schmutzig gelben Niederschlag, welcher sich, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, in gelbe, verfilzte Nadeln von Dinitrokresol verwandelt.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 83.5° C. Das Dinitrokresol ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether; aus ersterem wird es durch Wasser gefällt.

Die Formel:

$$C_7H_6N_2O_5 = C_6H_2 . CH_3 (NO_2)_2 OH$$

verlangt folgende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_7	84	42.42	42.38
H_6	6	3.03	3.34
N_2	28	14.14	—
O_5	80	40.41	—
	198	100.00	

Eine weitere Bestätigung gab die Analyse des Silbersalzes, welches

$$C_6H_2 . CH_3 (NO_2)_2 OAg$$

enthält:

	Theorie.	Versuch.
Silber	35.40	35.35.

Das Silbersalz krystallisirt in rothen Nadeln, welche in Wasser

ziemlich leicht löslich sind, sich jedoch beim Erhitzen der Lösung auf 100° C. oder im trocknen Zustande allmählich zersetzen.

Das Natriumsalz bildet dunkelrothe Krystalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind; ein ähnliches Verhalten zeigt das Kaliumsalz.

Nach diesen Ergebnissen ist es wohl unzweifelhaft, dass das von mir aus dem Dinitranilin gewonnene Dinitrokresol mit den Dinitrokresolen identisch ist, von welchen Hr. Prof. Wichelhaus[1]) in einer der letzten Sitzungen der Gesellschaft eine Zusammenstellung gegeben hat.

Bei der Behandlung des Mononitracettoluidids mit Alkalien gestalteten sich die Verhältnisse etwas anders. In diesem Falle war es nicht nöthig, das Nitrotoluidin darzustellen; es musste in der That ziemlich lange mit concentrirter Natronlauge digerirt werden, bevor eine vollständige Verwandlung in Nitrokresol bewerkstelligt werden konnte.

Das gebildete Natriumsalz, welches wegen seiner grossen Löslichkeit fast gänzlich in der Flüssigkeit verblieb, wurde durch Salzsäure zersetzt, welche einen gelbgrünen Niederschlag fällte, dessen aromatischer Geruch sofort an den des Nitrophenols erinnerte.

Es wurde vergeblich versucht, diesen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustande der Reinheit zu erhalten. Die Reindarstellung gelingt aber leicht, wenn man die Nitroverbindung in einem Strome Wasserdampf destillirt; in kurzer Frist ist alles Nitrokresol in Oeltropfen übergegangen, welche schnell zu hellgelben Krystallen erstarren.

Die Analyse zeigte, dass hier in der That das reine Mononitrokresol vorlag.

Die Formel:

$$C_7 H_7 NO_3 = C_6 H_3 . CH_3 . NO_2 . OH$$

erheischt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_7	84	54.90	55.14	54.74
H_7	7	4.58	4.96	4.90
N	14	9.15	—	—
O_3	48	31.37	—	—
	153	100.00.		

Das weiter unten näher erwähnte Silbersalz hat die Zusammensetzung:

$$C_6 H_3 . CH_3 . NO_2 . OAg .$$

[1]) Wichelhaus, diese Ber. VII, 176.

	Theorie.	Versuch.
Silber	41.53	41.40.

Das Mononitrokresol ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in krystallinischem Zustande ausgeschieden.

Die Krystalle bestehen aus gelben abgeplatteten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 33°.5 C. gefunden wurde.

Von den Salzen des Mononitrokresols sind bis jetzt, da die Ausbeute eine sehr geringe war, nur das Natrium- und das bereits erwähnte Silbersalz dargestellt worden; ich hoffe jedoch bald mehr Material zu beschaffen, um das Studium dieses schönen Körpers weiter ausführen zu können.

Noch habe ich zu erwähnen, dass ich analoge Versuche mit den aus Tri- und Dinitrotoluol erhaltenen Di- und Mononitrotoluidinen angestellt habe, welche indessen, wie dies ja auch nach den bereits vorliegenden Erfahrungen zu erwarten stand, keine Phenole liefern.

Ich gedenke diese Versuche auch noch auf die Derivate des flüssigen Toluidins auszudehnen.

---

157. Rud. Biedermann und L. Remmers: Bromnitronaphtol.

(Vorläufige Notiz.)

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

In letzterer Zeit ist öfters in nitrirten aromatischen Aminen durch Kochen mit concentrirter Natronlauge die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden. Wir wollten versuchen, ob dieselbe Reaction statt hat, wenn anstatt der Nitrogruppe ein anderer negativer Körper in dem Molecul enthalten ist. Wir stellten deshalb das schon von Hrn. Rother[1]) erhaltene Bromacetnaphtalid dar durch Bromiren von Acetnaphtylamin in essigsaurer Lösung. Der Körper schmilzt bei 190°

Durch noch so lange fortgesetztes Kochen mit Natronlauge konnte keine Ammoniak-Entwickelung bemerkt werden. Sobald aber noch die Nitrogruppe eingeführt worden war, trat dieselbe alsbald ein.

Durch vorsichtiges Nitriren in essigsaurer Lösung erhält man aus dem Bromacetnaphtalid das Brommononitroacetonaphtylamin:

$$N\left\{\begin{array}{l} C^{10}H^{5}Br(NO^{2}) \\ C^{2}\ \ H^{3}O \\ \quad\ \ H \end{array}\right.$$

---

[1]) Rother, diese Ber. IV, 850.

Wir sehen vorläufig davon ab, dass, wie wir Grund haben anzunehmen, isomerische Körper beim Nitriren entstanden sind; jedenfalls haben wir einen wohlkrystallisirenden gelben Körper von obiger Zusammensetzung isolirt, der bei 229° schmilzt.

	Theorie.	Versuch.
C	49.49	49.59
H	3.07	3.09

Beim Kochen dieses Körpers mit conc. Natronlauge tritt reichliche Ammoniak-Entwickelung ein, und aus der alkalischen Flüssigkeit kann man ein Bromnitronaphtol fällen. Dasselbe unterscheidet sich in seinem Aeusseren kaum vom Nitronaphtol. Es schmilzt bei 142°; einige Grade höher, bei 145°, tritt Zersetzung ein. Es bildet ebenso schön gefärbte Salze wie das Nitronaphtol, deren Beschreibung sowie die eines aus dem Nitronaphtol zu erhaltenden Bromsubstitutionsproductes später erfolgen mag.

---

158. Rud. Biedermann: Ueber Aethenyldiphenyldiamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCIII; vorgetragen vom Verf.)

Von der Annahme ausgehend, aus dem Aethenyldiphenyldiamin durch Wasserstoffanlagerung in einfacher Weise das noch nicht genau untersuchte Aethylidendiphenyldiamin darstellen zu können, habe ich mir jene von Hrn. A. W. Hofmann[1]) vor etwa zehn Jahren entdeckte Base bereitet.

Ich bin hierbei genau nach den mitgetheilten Angaben verfahren. Es werden 3 Gewth. Anilin mit 1 Gewth. Essigsäure vermischt und dazu nach und nach 2 Gewth. Phosphortrichlorid gesetzt.[2]) Diese Gewichte entsprechen nahezu den von folgender Gleichung geforderten Mengen:

$$6C^6H^5, NH^2 + 3C^2H^4O^2 + 3PCl^3$$
$$= 3C^{14}H^{14}N^2 + 2PH^3O^3 + 6HCl.$$

Die Masse wird dann einige Zeit auf einer Temperatur erhalten, bei der sie geschmolzen bleibt. Nach dem Erkalten wird die hellbraune Harzmasse mit siedendem Wasser ausgekocht. Man erhält eine Lösung des salzsauren Salzes, aus der mit Natronlauge die Base gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sich

---

[1]) A. W. Hofmann, Monatsb. d. Berl. Acad. 1865, 649.

[2]) Ich will nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit auf einen Druckfehler aufmerksam zu machen, der sich im Jahresbericht 1865, S. 414 findet. Es heisst dort 2 Gewth. Essigsäure statt 1 Gewth. Arbeitet man nach dieser Angabe, so erhält man fast nur Acetanilid.

diese in der Form kleiner farbloser Nadeln dar. Dies entspricht nicht genau der von Hrn. A. W. Hofmann gemachten Angabe, nach welcher sie Blättchen bildet. Den Schmelzpunkt fand ich bei 131—132°. In den Zeitschriften und Lehrbüchern findet sich — vermuthlich in Folge eines Druckfehlers — 137° angegeben. Die sonstigen angegebenen Eigenschaften, besonders die charakteristische, dass das salpetersaure Salz sich erst ölartig ausscheidet und dann krystallinisch erstarrt, konnte ich vollständig constatiren. Lass ich in der That mit Aethenyldiphenyldiamin zu thun hatte beweist das im Folgenden beschriebene chemische Verhalten des Körpers, sowie folgende Platinbestimmungen des von vier verschiedenen Darstellungen herrührenden Platindoppelsalzes $2(C^{14}H^{14}N^2HCl)PtCl^4$

	Theorie.	Versuch.			
		1.	2.	3.	4.
Pt	23.67	24.00	23.55	23.53	23.62

Man vergl. auch die im heutigen Berichte befindliche Abhandlung des Hrn E. Lippmann.

Das Aethenyldiphenyldiamin ist offenbar aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Essigsäure in der Weise entstanden, dass ein Mol. Anilin 2 H, das andere H verliert, welche mit dem O und O H der Essigsäure $2H^2O$ bildend austreten. Danach kommt dem Aethenyldiphenyldiamin die Structurformel zu.

$$C^2H^3 \begin{cases} NC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{cases}$$

Hiernach stand zu erwarten, dass durch Wasserstoffanlagerung die doppelte Bindung zu einer einfachen reducirt würde, um zu bilden: $C^2H^4 \begin{cases} HNC^6H^5 \\ HNC^6H^5 \end{cases}$, welcher Körper, da der C^2H^3-Rest aus der Essigsäure stammt, Aethylidendiphenyldiamin sein müsste. Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, mit Zink und Salzsäure, mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung tritt stets eine Reaction mit $2H^2O$ ein und die Base zerfällt in Essigsäure und 2 Mol. Anilin.

Ebensowenig addirt sich Brom. Es tritt Substitution ein, und zwar bildet sich Aethenyldiphenyldiamindibromid, ein Körper, der nur schwierig in breiten Blättern krystallisirt. Ich habe denselben nicht näher untersucht.

Die Base wird leicht durch rauchende Salpetersäure nitrirt. Nach dem Fällen mit Wasser und Trocknen hat man ein fast weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, sondern zersetzt sich bei etwa 182°. Anscheinend ist es weder in Wasser, noch in Alkohol, noch in Aether, noch in Alkalien, noch in

Säuren löslich. Obgleich somit eine Reinigung durch Umkrystallisation ausgeschlossen war, führte ich doch eine Analyse aus, nach deren Ergebniss der Körper das salpetersaure Salz des Aethenyldinitrodiphenyldiamins $C^{14}H^{12}(NO^2)^2N^2, HNO^3$ zu sein scheint:

	Theorie.	Versuch.
C	46.28	46.86
H	3.60	3.96

Wird der Körper aber anhaltend mit Wasser gekocht, oder mit Wasser im geschlossenen Rohre längere Zeit erhitzt, - der mit Säuren gekocht, so geht er allmählig in Nitranilin über. Er spaltet sich zunächst in Nitranilin und Nitroacetanilid. Ich analysirte öfters solche durch hydrolytische Behandlung erhaltene Produkte, die bei der Verbrennung Zahlen ergaben, welche ebenso gut für die Formel des Nitranilins, als des Nitracetanilids passten, deren Procentzahlen übrigens sehr nahe bei einander liegen. Der Schmelzpunkt dieser Produkte variirte stets. Als Endprodukt wird immer Nitranilin vom Schmelzpunkt 141° erhalten.

Bei der Reduction liefern sowohl die Gemische, als der ursprüngliche unlösliche Nitrokörper stets β-Phenylendiamin, das als solches durch die Analyse des schwer löslichen Sulfats, des ausserordentlich schön krystallisirenden salzsauren Salzes, sowie dadurch identificirt wurde, dass es bei Behandlung mit Schwefelsäure un dBraunstein Chinon lieferte.

---

159. E. Lippmann: Ueber das Aethenyldiphenyldiamin.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Durch Einwirkung Wasser entziehender Reagentien, wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid, konnte man erwarten, dem Acetanilid ein Molecül Wasser entziehen und auf diese Weise eine mit dem Benzylcyanid isomere Base darstellen zu können. Hierauf bezügliche Versuche, welche mit Acetanilid ausgeführt wurden, führten nur zu negativen Resultaten, zur Verharzung u. s. w. Derselbe Zweck konnte nun durch Behandlung dieses Anilids mit fünffach Chlorphosphor erreicht werden, indem unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Salzsäure ein solches Carbylamin gebildet werden konnte. Zu diesem Behufe wurden äquivalente Molecüle fünffach Chlorphosphor und Acetanilid in einem Kolben zusammengebracht. Der Kolbeninhalt erwärmt und verflüssigt sich nach kurzer Zeit, wobei Salzsäure entweicht. Hierauf wurde bei aufsteigendem Kühler erwärmt, wobei sich unter weiterer Salzsäureentwickelung die Masse zusehends bräunt. Da ein Theil des angewendeten Phosphorchlorids unverändert zurückbleibt, so wurden

2 Molecüle Acetanilid mit 1 Molecül des betreffenden Chlorids gemengt, wobei sämmtliches Chlorid aufgebraucht wird Der feste Kolbeninhalt wurde hierauf in Wasser gegossen und die Lösung mit Ammon gefällt. Der Niederschlag ist anfangs durch ein mit grosser Zähigkeit anhaftendes Harz verunreinigt. Nur durch wiederholtes Lösen und fraktionirtes Fällen mit Ammon oder Kalihydrat gelingt es, die Base in krystallinischem Zustande zu erhalten, wobei sie in kleinen Nädelchen krystallisirt. Aus Alkohol erhält man grosse spiessige Nadeln, die sehr wenig in kochendem Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Base liegt zwischen 131—132° C.

Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen Tafeln, das salpetersaure bildet in der Wärme ein Oel, welches in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid eine in kaltem Wasser schwer lösliche orangerothe Doppelverbindung, deren Platingehalt 23.3 pCt. und 23.4 pCt. Platin gefunden wurde. Der Platingehalt des von Hofmann dargestellten Platindoppelsalzes, des salzsauren Aethenyldiphenyldiamins $[(C_6H_5)_2 . C_2H_3 . H\{N_2\}PtCl_6H_2$ beträgt. 23.6 pCt. Platin. Da aber Hofmann's Aethenyldiphenyldiamin nach seinen eigenen Angaben in Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt zu 137° C. angegeben wird, so glaubte ich anfangs, dass hier eine Isomerie vorläge, bis ich von Prof. Hofmann auf eine von R. Biedermann unternommene Untersuchung aufmerksam gemacht wurde, derzufolge die früheren Angaben über diese Substanz modificirt erscheinen. Die Identität beider Körper erscheint mir nun zweifellos. Die Bildung des Aethenyldiphenyldiamins erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\Big\}N\right)_2 + PCl_5 = PCl_3O + HCl$$

$$+ C_2H_3OCl + \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\Big\}N_2$$

---

160. C. Rammelsberg: Ueber Baryt und Bariumsuperoxyd.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht [1]), dass das Glühprodukt von salpetersaurem Baryt nicht sowohl Baryt, als vielmehr eine sauerstoffreichere Verbindung sei. Neuere Erfahrungen bestätigen die früher gefundene Zusammensetzung der grauen porösen Masse und geben im Mittel 86.4 pCt. Barium. Diese Constanz spricht gegen ein blosses Gemenge Ba^3O^4, sodass man die Formel

[1]) Diese Berichte II, 147.

$$2\,BaO + BaO^3$$

(berechnet 86.5 pCt. Ba) annehmen kann. Starkes Glühen entzieht der Verbindung keinen Sauerstoff, falls sie nicht mit Kohlensäure in Berührung kommt.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs in diesem und ähnlichen Körpern ist die Jodprobe nicht verwendbar; selbst bei Anwendung überschüssiger, ziemlich concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man beim Erhitzen so wenig Chlor, dass Jodkaliumlösung nur gelb gefärbt wird, während sich natürlich wegen der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd reichlich Sauerstoff entwickelt. Man wendet daher, den Erfahrungen von Aschoff entsprechend[1]), übermangansaures Kali an, welches sich mit H^2O^2 zu MnO und freiem O in der Art umsetzt, dass beide gleich viel von letzterem liefern.

Bariumsuperoxyd enthält berechnet 81.06 Ba und 18.94 O. Ein Präparat, welches 78.9 pCt. Ba enthielt, erforderte in zwei Versuchen soviel Chamäleonlösung, dass der durch diese allein angezeigte Sauerstoff 6.11 und 6.13 pCt. beträgt. Das Doppelte = 12.22 und 12.26 entspricht in der That demjenigen Sauerstoff, den das Oxyd mehr enthält, als BaO. Denn:

$$\left.\begin{array}{ll} Ba & 78.9 \\ O & 9.2 \end{array}\right\}$$
$$O \quad 11.9 \qquad \tfrac{1}{2} = 5.95.$$

Hieraus folgt aber auch, dass das untersuchte Superoxyd nicht genau $= BaO^2$, sondern nahe Ba^3O^7 war, da nach der Rechnung:

	BaO^2.	Ba^3O^7.
Ba	81.06	78.60
O	9.47	9.18
O	9.47	12.22.

Man könnte ein solches Oxyd wohl als $2\,BaO^2 + BaO^3$ ansehen und darin eine Bestätigung für die Existenz des letzteren erblicken[2]).

Die Verbindung Ba^3O^4, welche

$$\left.\begin{array}{ll} Ba & 86.5 \\ O & 10.1 \end{array}\right\}$$
$$O \quad 3.4$$

enthält, sollte bei der Prüfung mit übermangansaurem Kali $\frac{3.4}{2} =$ 1.7 pCt. Sauerstoff geben. Zwei Versuche mit einem von Kieselsäure und Thonerde nicht freien Präparat haben allerdings nur 0.97 und 1.06 pCt. geliefert.

---

[1]) J. f. p. Chem. 81, 401.
[2]) Diese Berichte II, 147.

161. C. Rammelsberg: Analytisch-chemische Notizen

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Bestimmung des Arsens.

Es wird in der Regel empfohlen, die arsensaure Ammoniak-Magnesia bei 100—110° zu trocknen, und man behauptet, sie enthalte dann ½ Mol. Wasser. Indessen verliert das Salz bei dieser Temperatur, wie auch bereits Parnell beobachtet hat, wirklich schon etwas Ammoniak. Bei mehrfachen Versuchen erhielt ich durch Glühen des so getrockneten Niederschlags eine Quantität $Mg^2 As^2 O^7$, welche zwischen der aus dem Hydrat berechneten, 81.6 pCt., und der aus $Mg Am As O^4$ = 85.6 pCt. in der Mitte lag. Es ist nach meiner Erfahrung am besten, den bei 120° getrockneten Niederschlag, wie Levol zuerst vorgeschlagen hat, mit den gehörigen Vorsichtsmaassregeln [1]) zu glühen, wobei von Arsen Nichts reducirt wird. Bei Anwendung gewogener Mengen arseniger Säure erhält man genaue Resultate.

Auch die volumetrische Bestimmung der Säuren des Arsens (der Arsensäure nach Reduktion durch schweflige Säure) nach dem Uebersättigen der sauren Flüssigkeit mit Kalibicarbonat, Zusatz von Stärkekleister und einer titrirten Jodlösung ist sehr brauchbar. Nur bei Prüfung der geglühten $Mg^2 As^2 O^7$ habe ich öfter ein zu niedriges Resultat erhalten.

2. Bestimmung von Jod neben Chlor.

Für die Gewichtsanalyse haben Silbersalze und Palladiumnitrat ihre Vorzüge, aber auch ihre Mängel. Die Fällung von Kupferjodür wird für nicht genau gehalten [2]); doch habe ich bei Gegenwart von viel Chlornatrium durch Zusatz von Kupfersulfat und schwefliger Säure stets recht befriedigende Zahlen erlangt. Der Verlust an Jod stieg nicht auf 1 pCt. desselben.

3. Zerlegung gewisser Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure.

Schwefelblei und Erze oder Steine (Blei- und Kupfersteine), welche jenes enthalten, lassen sich bekanntlich in Salpetersäure nicht auflösen, ohne dass schwefelsaures Blei abgeschieden wird, welches bei Gegenwart von Antimon auch antimonsaures Blei enthält. Man pflegt sich in solchen Fällen des Chlors zur Zersetzung zu bedienen, einer etwas umständlichen und nicht immer leicht ausführbaren Methode.

---

[1]) Vgl. H. Rose's Handb. 6. Aufl. 2, 890.
[2]) A. a. O. 2, 627.

Die Metallbestimmung ist in solchen Fällen eine leichte, wenn die Verbindung durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, und selbst kupferreiche Steine lösen sich vollständig auf. Indem man die heisse Auflösung in verdünnte Schwefelsäure fliessen lässt, vermeidet man die Abscheidung von Chlorblei, im Fall die Menge des Bleis überhaupt bedeutend ist.

---

162. Hermann Vogel: Ueber die chemische Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloïdsalze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem ich bei meinen im vorigen Jahrgang dieser Berichte S. 1302 publicirten Versuchen erkannt hatte, dass die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für sichtbare Spectralfarben bedeutend weiter gehe, als man bisher angenommen hat, unterwarf ich auch Chlorsilber und Jodsilber einer erneuten Prüfung. Zur Präparation der Chlorsilber- und Jodsilberschichten wurde ein mit Chlorcalcium resp. Jodcadmium versetztes Kollodion verwendet, das auf Glas getragen und in einem Silberbade empfindlich gemacht wurde. (Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass das zur Herstellung der Chlorsilberplatten dienende Silberbad jodsilberfrei war.) Die so erhaltenen Platten wurden theils feucht von anhängender Silberlösung, theils gewaschen und noch feucht, theils trocken dem Spectrum exponirt und mit Eisenvitriollösung entwickelt. Nach meinen Untersuchungen über die Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums konnte ich erwarten, dass die Resultate zu verschiedenen Zeiten verschieden ausfallen würden, und so war es in der That. Controllversuche mit Bromsilber zur Prüfung der Lichtstärke sind daher nöthig, um über das Verhalten eines Körpers gegen das Sonnenspectrum ein klares Urtheil zu gewinnen. Soviel ergeben meine Versuche sofort, dass auch die Empfindlichkeit von Jodsilber und Chlorsilber viel weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hingeht, als man bisher (in der Collodionphotographie mit Entwicklung) beobachtet hat.

Der Grund liegt einfach darin, dass ich ein viel lichtstärkeres Spectrum und eine längere Expositionszeit anwendete, als die älteren Experimentatoren.

Chlorsilber zeigte sich ganz bedeutend weniger empfindlich, als Bromsilber. Ich musste mehr als doppelt so lange exponiren, um darauf überhaupt einen Eindruck zu erhalten. Nach älteren Angaben ist dasselbe nur für ultraviolette Strahlen und für Violett empfindlich (Schultz-Sellack, d. Ber. IV, 210). Meine Versuche ergaben ein ganz

anderes Resultat. Ich prüfte Chlorsilber im trockenen Zustande am 2. Januar 1874. Bromsilber, zur Controlle des Lichts versucht, gab an diesem Tage ein schönes Spectrum von der Mitte zwischen H' und h im Violett bis a im Roth. Das brechbarste Violett war also wirkungslos. Chlorsilber, $2\frac{1}{2}$ mal so lange exponirt gab eine Wirkung von h im Violett bis B im Roth. Demnach ist auch Chlorsilber bis in's Roth hinein empfindlich. Am 24. März, als Bromsilber eine kräftige Wirkung im Ultraviolett und bei H zeigte, ergab sich eine Chlorsilber-Empfindlichkeit von L im Ultraviolett zunehmend bis G im Indigo, dann wieder abnehmend und verschwindend bei B.

Chlorsilber mit Naphtalinroth. Letztere Farbe verdanke ich Hrn. Prof. Hofmann; sie zeichnet sich bekanntlich durch eine sehr starke Fluorescenz aus, die jedoch in der trocknen Collodionplatte nicht mehr wahrnehmbar ist. Naphtalinroth zeigt verdünnt einen kräftigen Absorptionsstreif bei D_3 der sich nach E im Grün hin allmählig verliert.

Das damit gefärbte Chlorsilber verhielt sich meinen Voraussetzungen ganz entsprechend. Zunächst zeigte es eine ganz bedeutend grössere Empfindlichkeit in so fern, als es ebenso rasch einen Lichteindruck aufnahm, als Bromsilber. Ferner aber, und das ist das Merkwürdigste, zeigte sich bei diesen Platten die kräftigste Wirkung im Gelb, und nahm sie von da nach Blau hin allmählig ab und endete bei G.

Somit hatte ich in dem rothen Chlorcollodion eine photographische Schicht gefunden, die ungefähr dieselbe Empfindlichkeit zeigte, wie das menschliche Auge, d. i. eine stärkere für Gelb, eine schwächere für Blau.

Dieselbe rothe Chlorsilberplatte am 24. März versucht (wo das violette Licht bedeutend stärker war), gab dasselbe Resultat in Bezug auf Gelb; die Wirkung ging aber über G hinaus, zeigte bei H eine schwache Steigerung und verschwand jenseits H'' (siehe unten die graphische Darstellung Linie II).

Alkalische Entwicklung gab bedeutend intensivere Platten als saure, im Uebrigen aber dasselbe Resultat.

Jodsilber. Dieses zeigte trocken, nass, resp. unter Höllensteinlösung exponirt sehr erhebliche Unterschiede.

Trocken exponirt, begann die Wirkung im Violett bei H, stieg rasch an bis G, blieb sich gleich bis auf etwa $\frac{2}{3}$ der Entfernung FG, dann nahm sie rasch ab bis F und setzte sich sehr schwach fort bis Gelb oder Roth. So beobachtete ich am 7. Februar h. 0, 11 eine Wirkung bis nahe der Linie A im Roth, h. 1, 41′ eine Wirkung bis nahe der Linie C, am 13. März h. 0, 24 hört die Wirkung schon in der Mitte zwischen E und D auf (siehe die Figur Linie V).

In allen Fällen zeigte Jodsilber eine stärkere Empfindlichkeit für stark brechbares violettes Licht, als gleichzeitig belichtetes Bromsilber, eine schwächere für Blau, Grün, Gelb und Roth.

Jodsilber unter Silbernitratlösung zeigte eine weiter gehende Empfindlichkeit für Ultraviolett, als trockenes Jodsilber. Die Wirkung steigt rasch von Ultraviolett bis 4ᵐ jenseits *G* (bei einer Entfernung $GF = 17^m$). Zwischen dieser Stelle und *G* befindet sich ein höchst kräftiger Wirkungsstreif, dann fällt die Wirkung plötzlich und setzt sich nach Roth hin nur schwach fort, am 9. März bis *E* bei 13′ Exp., am 13. März bis nahe *C* bei 16′ Exp.

Das so erhaltene Spectrum ähnelt dem Jodsilber-Spectrum von J. Müller und Dr. Schultz-Sellack. Nur reicht das Müller'sche bedeutend weiter in's Ultraviolett, da er mit Flintglasprismen arbeitete. Das Maximum der Wirkung findet sich auch in Schultz' und Müller's Spectren auf einen Streif bei der Linie *G* beschränkt, der genau mit dem Streifen der stärksten Wirkung bei meinem Spectrum übereinstimmt. Eine weitere Wirkung nach Roth hin haben beide Forscher nicht beobachtet, weil sie nicht hinreichend lange belichteten.

Jodsilber, gewaschen und noch feucht exponirt, zeigt bei gleicher Belichtung, wie AgJ unter Silberlösung, ein Spectrum welches zwischen dem trocknen Jodsilberspectrum und dem Höllenstein-Jodsilberspectrum in der Mitte stand.

Die Wirkung begann erst bei *H″*, stieg bis zu der Stelle, wo sich der intensive Wirkungsstreif bei *G* befand (siehe die Fig. Linie IV), blieb jedoch schwächer als die Wirkung auf Jodsilber unter Höllenstein, nahm jenseits des Wirkungsmaximums aber nicht so plötzlich ab und verschwand vor *F*.

Bromjodsilber unter Silberlösung. Bromsilber und Jodsilber gemischt, bilden das Material der gewöhnlichen Portraitphotographie, wo derartige Platten unter Höllensteinlösung belichtet werden. Mit solcher Platte haben auch Müller und Schultz-Sellack das Spectrum aufgenommen. Beide Forscher beobachteten, dass die Empfindlichkeit der Mischung beider Salze mehr nach der rothen Schicht hin liegt, als die Empfindlichkeit des reinen Jodsilbers. Während bei kurzer Exposition die Wirkung bei reinem Jodsilber, von Violett an gerechnet, nur wenig über die Linie *G* hinausgeht und dann plötzlich aufhört (s. o.), geht die Wirkung bei Bromjodsilber weiter und erlischt erst bei *E* im Grün.

Meine Versuche haben diese Resultate bestätigt, nur dass die Wirkung bei meinen Platten über *E* hinausging, etwa bis zur Mitte zwischen *D* und *E* in einzelnen Fällen bis *D*.

Sehr merkwürdig ist es, dass der oben erwähnte kräftige Wirkungsstreif bei *G* den Jodsilber unter Höllenstein zeigt, auch bei den Bromjodsilberplatten deutlich wieder zu erkennen ist.

Ich versuchte hauptsächlich zwei Bromjodsilberschichten, eine mit gleichen Atomen Ag J und Ag Br, die andere mit 5 Ag J auf 1 Ag Br.

Unter Höllensteinlösung belichtet, erschien die jodsilberreichere

mehr für Violett und Ultraviolett, die jodsilberärmere mehr für Grün empfindlich (siehe Linie VI und VII).

Bromjodsilber, gewaschen und getrocknet. Die Schicht mit 1 Ag J auf 1 Ag Br gab trocken ein ähnliches Bild, wie nass unter Ag NO_3, nur mit erheblich veränderter Empfindlichkeit, namentlich für Violett und Ultraviolett (siehe Linie X). Die trockne Schicht mit 5 Ag J auf 1 Ag Br zeigte aber ein ganz eigenthümliches Verhalten.

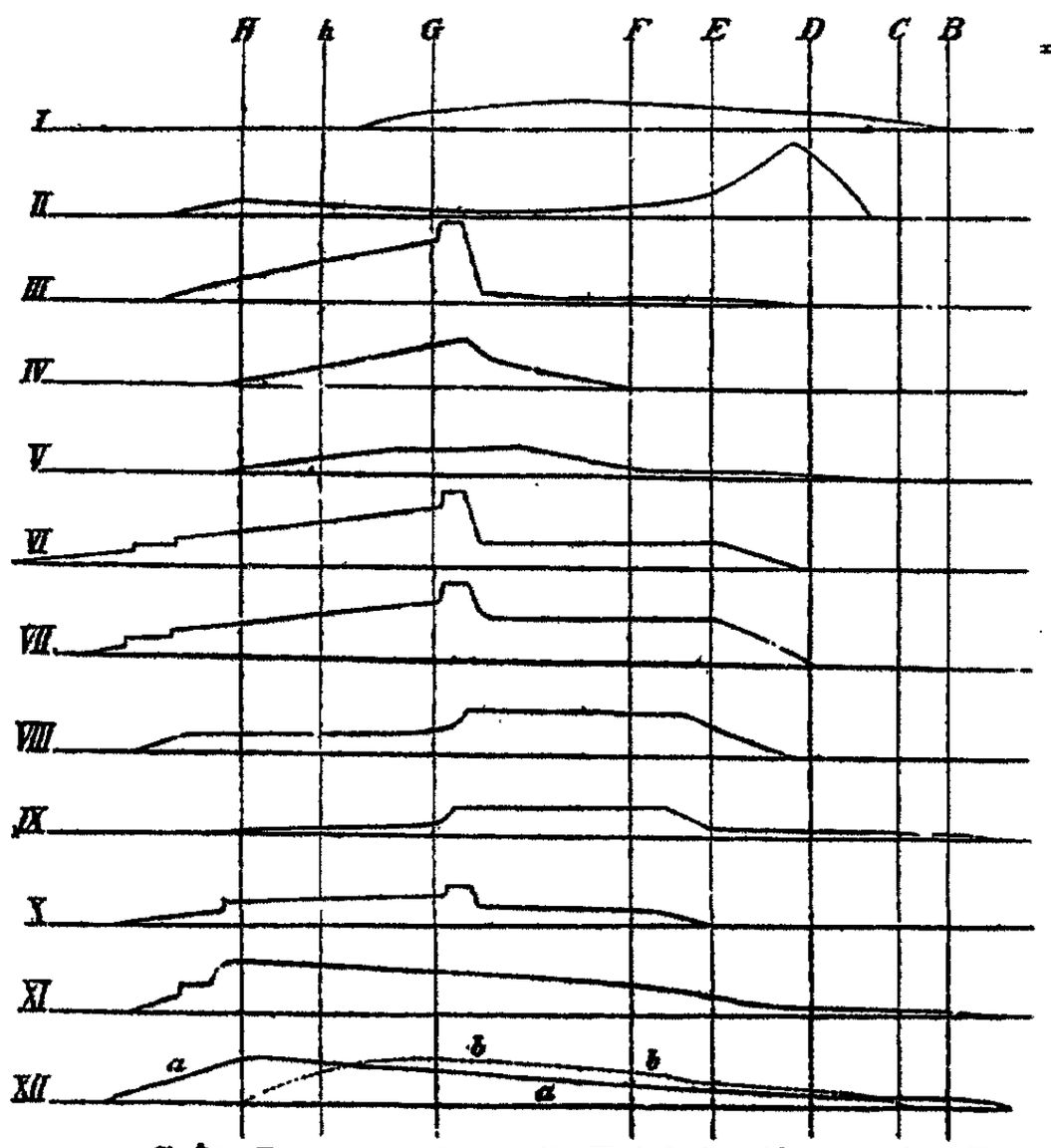
Die Wirkung im Violett, von welcher die Schicht unter Ag NO_3 auf das Kräftigste afficirt wird, ist auf der trocknen Schicht nur schwach. Dort, wo die Wirkung auf die nasse Schicht plötzlich sinkt (s. Linie VII), steigt beim trocknen Bromjodsilber die Wirkung rasch an und erstreckt sich in gleicher Stärke bis *b*, hier fällt sie wieder und geht mehr oder weniger weit in's Roth hinein, am 12. April z. B. wenig über *E* hinaus, am 13. März 1874 bis *a* (s. Linie VIII und IX). Die Schwankungen in der chemischen Lichtstärke der einzelnen Farben offenbaren sich auch hier in der auffälligsten Weise.

Wächst der Bromsilbergehalt, so nimmt die ganze Platte mehr den Character des Bromsilberspectrums an.

Nicht nur Höllensteinlösung ist im Stande das Jodbromsilber-Spectrum erheblich zu afficiren, sondern auch andere farblose Körper aus der Reihe der „Sensibilisatoren".

Höchst überraschend ist die Wirkung des Morphins. Eine Bromjodsilberplatte, in einer Morphinlösung (0.8 Morphin auf 1000 Th. Wasser) gebadet und getrocknet, giebt trotz der ausserordentlichen Verdünnung der Lösung ein total anderes Spectrum, das erheblich weiter nach Roth und weiter nach Ultraviolett ausgedehnt ist, als das Spectrum des reinen Bromjodsilbers (s. Linie XI).

Um eine anschauliche Uebersicht über die verschiedenen Spectren zu geben, bringe ich hier eine leicht verständliche graphische Darstellung, in der die Spectrallinien als senkrecht eingetragen sind und die Höhen der Curven über den Horizontalen die Intensität der Wirkung in den verschiedenen Theilen des Spectrums ausdrücken. Ausser den hier besprochenen Spectren sind auch noch einige Bromsilber-Spectren (Linie XII) eingetragen. Zeit und Dauer der Belichtung sind dabei angegeben.



Stoff	Zeit des Versuchs	Belichtungsdauer
Ag Cl	Jan. 2. 74. h. 1. 44′ p. m.	38½′
Ag Cl + Napht.-Roth	März 24. - 1. 33′ p. m	9′
Ag J + $AgNO_3$	- 9. - - 1. 57′ p. m.	10′
Ag J* feucht	- 9 - - 1. 44′ p. m.	10′
Ag J trocken	Febr. 7. - - 0. 11′ p. m.	15′
$Ag\,Br^1\,J^1$ *) + $AgNO_3$	April 12. - - 0. 36′ p. m.	3′
$Ag\,Br^1\,J^5$ + $AgNO_3$	- 12. - - 1. 35½′ p. m.	3′
$Ag\,Br^1\,J^5$ trocken	- 12. - - 0. 54½′ p. m.	7′
$Ag\,Br^1\,J^5$ trocken	März 13. - - 0. 56′ p. m.	15′
$Ag\,Br^1\,J^1$ trocken	April 12. - - 11. 59′ a. m.	7′
$Ag\,Br^1\,J^1$ + Morphin	- 12. - - 11. 45′ a. m.	13′
Ag Br trocken	a - 12. - - 1. 14′ p. m.	12½′
	b März 13. - - 0. 40′ p. m.	15′

*) Die Exponenten deuten die Verhältnisszahlen zwischen Br und J an.

Folgendes sind die Resultate meiner Versuche:

1) Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber sind, hinreichend lange belichtet, empfindlich für alle Farben des sichtbaren Spectrums bis nahe zur Linie *A* im Roth.

2) Das Maximum der Wirkung liegt im Allgemeinen im Violett und Indigo, schwankt jedoch namentlich bei Chlorsilber und Bromsilber mit der veränderlichen Farbendurchsichtigkeit der Atmosphäre.

3) Gegenwart von Höllensteinlösung beeinflusst die Farbenempfindlichkeit von Jodsilber und Bromsilber auf das Erheblichste, sie steigert die Empfindlichkeit für stark brechbare, vermindert aber die Empfindlichkeit für schwächer brechbare Strahlen. Bei Jodsilber und jodreichem Jodbromsilber findet sich bei der Belichtung unter Höllensteinlösung das Maximum der Wirkung bei der Linie *G*.

Jodsilber zeigt die Wirkung der Farben weniger effectvoll.

4) Auch andere farblose Körper, als $AgNO_3$-Lösung, z. B. Morphin, verändern die Empfindlichkeit von AgBr und AgJ für Spectralfarben in erheblicher Weise.

5) Absorptionskorper, welche die Empfindlichkeit des Bromsilbers für bestimmte Farben steigern, erhöhen in gleicher Weise die Empfindlichkeit des Chlorsilbers, und kann man Chlorsilberplatten fertigen, welche ähnlich dem menschlichen Auge am stärksten empfindlich sind für Gelb.

Ueber die Wirkung von Aldehydgrün u. s. w. werde ich in einer späteren Abhandlung Bericht erstatten.

---

163. Hermann Vogel: Zu Dr. Schultz-Sellack's Berichtigung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. April vom Verfasser.)

Die vorige Nummer dieser Berichte enthält S. 386 eine Kritik meines Artikels Jahrgang 1873, S. 1302 d. Ber. von Hrn. Schultz-Sellack, die „Berichtigung" betitelt ist. Ich muss bekennen, dass ich darin absolut nichts Berichtigendes, wohl aber manches Unrichtige finde.

1) Hr. Dr. Schultz-Sellack hat keineswegs zur Prüfung meiner Angaben neue Experimente gemacht, sondern glaubt dieselben dadurch widerlegen zu können, dass er seine alten, mir längst bekannten Resultate noch einmal aufführt. Damit widerlegt er Garnichts, so lange er nicht Argumente vorbringt, welche seinen Angaben eine grössere Glaubwürdigkeit sichern, als den meinigen.

2) Hr. Dr. Schultz-Sellack sucht nun in der That die Glaubwürdigkeit meiner Angaben zu erschüttern, indem er den Verdacht

ausspricht, dass ich unreine (jodsilberhaltige) Silberbäder und unreine Spektren angewendet hätte.

3) Hr. Dr. Schultz-Sellack stellt dann einen seiner Sätze, den ich wohl angeführt, aber nicht angegriffen habe[1]), als von mir angegriffen hin (nämlich der Satz aus Jahrg. 1871, S. 212 dieser Ber. „die Silberhaloidsalze werden durch alle Strahlen chemisch verändert, welche sie in merklicher Stärke absorbiren“)[2]) und zieht aus diesen falschen Voraussetzungen den Schluss: „die neuen Thatsachen, welche Hr. Vogel beschreibt, widerlegen also keine von mir beschriebenen positiven (sic) Thatsachen und Theorien; im Gegentheil bestätigen sie die Letzteren.“

Ich vermag aus dem Gesagten nur den Schluss zu ziehen, dass Hr. Dr. Schultz-Sellack meine Arbeit nicht ordentlich gelesen hat.

4) Hr. Dr. Schultz-Sellack findet die Annahme, Bromsilber werde lichtempfindlich[3]) für Gelb und Roth durch „sensibilisirende“ Gegenwart von Korallin „wissenschaftlich völlig unverständlich“. Hier befindet er sich mit mir im Fall der Gegenseitigkeit. Ich finde seine Ansicht über Sensibilisatoren, Pogg. Ann. Bd. 143, S. 171, ebenso wissenschaftlich unverständlich, zumal sie mit den Resultaten meiner älteren und neueren Versuche (photogr. Mittheil. Jahrg. IX, S. 133) ganz unvereinbar ist.

5) Hr. Dr. Schultz-Sellack führt dann Herschel und Draper an, die auch schon das ganze sichtbare Spectrum photographirt haben. Ich weiss sehr wohl, dass man mittelst besonderer in der modernen, praktischen Photographie nicht üblicher Verfahren eine chemische Wirkung des gelben und rothen Lichts schon vor Herschel beobachtet hat. Ich glaube aber der Erste gewesen zu sein, der in dem jetzt üblichen Collodion-Verfahren mit nasser Entwickelung eine photographische Wirkung des gelben und rothen Lichtes auf Bromsilber konstatirt hat. Hr. Dr. Schultz-Sellack giebt das indirekt ja selbst zu, indem er diese meine Resultate anzweifelt. Draper kommt hier wohl nicht in Betracht, da sein Verfahren gelbes und rothes Licht zu photographiren, wie Hr. Dr. Schultz-Sellack selbst sagt, noch unbekannt ist.

---

[1]) Der von mir angegriffene Schultz-Sellack'sche Satz lautet: „Die sogenannten Sensibilisatoren sind ohne allen Einfluss.“ Dieser Satz steht nicht nur im Widerspruch mit den älteren Untersuchungen von Poitevin, Hunt, Schnauss, Reissig und mir, sondern auch mit den Resultaten meiner neueren Beobachtungen, die ich noch publiciren werde.

[2]) In seiner Berichtigung führt Hr. Dr. Schultz-Sellack diesen Satz in erheblich veränderter Form auf, worauf ich weiter kein Gewicht legen will.

[3]) In dieser Weise habe ich mich nicht ausgedrückt. Bromsilber ist an sich schon empfindlich für Gelb und Roth. Ich sprach daher a. a. O. S. 1804, Z. 18 v. u. von einer Steigerung der Empfindlichkeit für Gelb durch Korallin.

Der Schwerpunkt meiner Beobachtungen liegt jedoch, wie ich glaube, in dem Factum, dass man im Stande ist, die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers (und Chlorsilbers) für beliebige Spectralfarben zu steigern durch Zusatz von passenden Absorptionsmitteln.

Auf Dr. Schultz-Sellack's Erklärung dieser von ihm nicht angezweifelten Thatsache gehe ich weiter nicht ein. Die Untersuchungen über den Gegenstand müssen erst viel weiter geführt werden, ehe ich mich auf neue Theorien einlasse.

Hinsichtlich der in Frage gestellten Reinheit meines Spectrums weise ich darauf hin, dass Spaltweite und Dispersion in meinem Artikel angegeben sind. Nach diesen Daten kann Hr. Dr. Schultz-Sellack sich leicht durch einen Versuch von dem Zustande meines Spectrums unterrichten [1]).

Schliesslich kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass es von Hrn. Dr. Schultz-Sellack nicht sehr rücksichtsvoll ist, einen Experimentator, dessen Resultate seinen Angaben widersprechen, gleich grober Versuchsfehler zeihen zu wollen, wie z. B. ich hätte meine Bromsilberplatten in einem jodsilberhaltigen Silberbade präparirt. Es ist das ungefähr ebenso, als wolle man einem erfahrenen Analytiker, der in einem Mineral Kalk sucht, zutrauen, er benutze Brunnenwasser zur Analyse.

Ich brauche dem gegenüber nur darauf aufmerksam zu machen, dass ich die Wirkung jodsilberhaltiger Bäder auf Bromsilbercollodionschichten sieben Jahre früher gekannt habe, als Hr. Dr. Schultz-Sellack. Ich publicirte meine Beobachtungen darüber bereits vor zehn Jahren [2]).

Berlin, den 10. April 1874.

---

164. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 8. April.)

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\NH_2,\\SO_3H\end{matrix}\right. H_2O$, ist von Dr. M. Hayduck untersucht, und sind von ihm bis jetzt die im Folgenden aufgefürten Resultate erhalten.

Die Säure selbst, welche aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure durch Reduction mit Schwefelammonium gewonnen wurde, krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in langen, weissen Nadeln, aus ver-

[1]) Autor legt in der Sitzung vom 13. April verschiedene von ihm photographirte Bromsilberspectren mit deutlichen Linien von H bis a vor.

[2]) Siehe photogr. Mittheil. Jahrg. I, No. 3, S. 37.

dünneren in soliden Prismen. Ueber Schwefelsäure verliert sie das Krystallwasser vollständig, beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen.

Das Bariumsalz, $[C_7 H_6 (NH_2) SO_3]_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2 O$, und

Das Bleisalz, $[C_7 H_6 (NH_2) SO_3]_2 Pb$, krystallisiren gut.

Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickelt sie viel Ammoniak und Anilin in geringer Menge. Wird sie mit Kalihydrat in einer Schale geschmolzen, so entzieht Aether der angesäuerten Schmelze Anthranilsäure.

Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure geht ein nach Chinon riechendes Destillat über, aus dem sich jedoch keine Verbindung in irgend erheblicher Menge abscheidet. Wird die Säure aber mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt, so entsteht Trichlororthotoluchinon, $C_7 H_3 Cl_3 O_2$, welches schon von Southwarth[1]) beschrieben ist.

Die Amidosäure mit Brom behandelt, giebt nur eine einzige Verbindung, die Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure, $C_6 H \begin{cases} CH_3 \\ NH_2, \\ SO_3 H \\ Br_2 \end{cases} H_2 O$. Lange, haarfeine Nadeln, in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich. —

Das Bariumsalz, $[C_7 H_4 Br_2 (NH_2) SO_3]_2 Ba, 9 H_2 O$, krystallisirt in leicht löslichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Zur Darstellung der Diazoverbindung der Amidosäure wird diese, in verdünntem Weingeist suspendirt, mit salpetriger Säure behandelt. Sie krystallisirt in mikroskopischen Prismen, verpufft beim Erhitzen und giebt beim Kochen mit Wasser unter Stickgasentwickelung Orthokresolparasulfosäure, deren Bariumsalz nur als braune, körnig krystallinische Masse gewonnen wurde. Die Kresolsulfosäure verwandelt sich bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure, bei stärkerem Erhitzen bildet sich viel Oxalsäure.

Bromwasserstoffsäure zersetzt die Diazoverbindung unter Bildung von Orthobromparasulfotoluolsäure, die bisher noch nicht bekannt war. Sie ist wesentlich verschieden von der Orthobrommetasulfosäure von Hübner und Post[2]).

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K$. Feine, mikroskopische, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Bariumsalz, $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Ba, 2 H_2 O$. Schwer lösliche, unregelmässig ausgebildete, mikroskopische Tafeln.

Bleisalz $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Pb, 2\frac{1}{2} H_2 O$. Schwer lösliche, warzenförmige Massen.

---

[1]) Ann. 168, 276.
[2]) Ann. 169, 34.

Chlorür. Bei 54° schmelzende Krystalle.

Amid, $C_7 H_5 Br SO_2 NH_2$ Bei 151° schmelzende Prismen.

Gegen absoluten Alkohol verhält sich die Diazoverbindung ganz anders, wie ihre Isomeren. Es entsteht nicht Parasulfotoluolsäure, sondern

Aethylkresolparasulfosäure, $C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ C_2 H_5 O, \\ SO_3 H \end{cases}$ deren Salze gut krystallisiren.

Kaliumsalz, $C_7 H_6 (C_2 H_5 O) SO_3 K, H_2 O$. Zu Lamellen vereinigte Nadeln.

Bariumsalz, $[C_7 H_6 (C_2 H_5 O) SO_3]_2 Ba, 3 H_2 O$. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bleisalz, $[C_7 H_6 (C_2 H_5 O) SO_3] Pb, 3 H_2 O$. Lange, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Chlorür. Oel, in welchem sich beim Stehen Krystalle ausbilden.

Amid, $C_7 H_6 (C_2 H_5 O) SO_2 NH_2$. Kleine, glänzende, bei 137° schmelzende Blättchen.

Der Methylalkohol verhält sich ebenso gegen die Diazoverbindung: es bildet sich eine Methylkresolsulfosäure, deren Bariumsalz, $[C_7 H_6 (CH_3 O) SO_3]_2 Ba, 2 H_2 O$, in kleinen Blättern krystallisirt.

Eine Nitrodiazoverbindung, $C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{cases} \!\!> N$, der Amidosäure wird beim Eintragen dieser in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure gewonnen.. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich als voluminöser Niederschlag ab, der beim Erhitzen und Daraufschlagen explodirt, von absolutem Alkohol in der Siedehitze nicht zersetzt wird, auch dann nicht, wenn der Siedepunkt des Alkohols durch den Druck einer Quecksilbersäule von 400 Mm. erhöht wird, mit Wasser erhitzt aber die

Nitroorthokresolparasulfosäure liefert. Die freie Säure erstarrt beim Stehen im Vacuum zu einer Krystallmasse. Von den Salzen sind zwei ausgezeichnet krystallisirende Bariumsalze untersucht:

$[C_7 H_5 (NO_2) (SO_3) O]_2 Ba, 6\frac{1}{2} H_2 O$. Orangerothe, büschelförmig vereinigte Nadeln;

$[C_7 H_5 (NO_2) (SO_3) O]_2 Ba, 5 H_2 O$. Honiggelbe, grosse, monoklinische Prismen.

Dieselbe Säure entsteht beim Erwärmen der Nitrodiazoverbindung mit gewöhnlicher Schwefelsäure.

Bei Einwirkung der Bromwasserstoffsäure bildet sich

Nitroorthobromparasulfotoluolsäure, ein krystallinisch erstarrender Syrup, deren Bariumsalz, $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ba$, $3H_2O$, in büschelförmig vereinigten Nadeln anschiesst.

Ueber mehrere Versuche in Betreff der Orthoamidoparasulfotoluolsäure, die noch in der Ausführung begriffen sind, werde ich später Mittheilung machen.

Greifswald, 7. April 1874.

---

165. C Aeby: Ueber die Constitution des Knochenphosphates.

(Eingegangen am 8. April.)

In Nummer 4, Jahrg. VII, S. 221 dieser Berichte und im Journal für praktische Chemie, Bd. 9, S. 113, wird die Richtigkeit meiner Beweise für die mehrbasische Natur des Knochenphosphates nicht nur in Zweifel gezogen, sondern definitiv verworfen auf Grund der unbestrittenen Thatsache, dass künstlich dargestelltes Tricalciumphosphat auf mechanisch beigemengten kohlensauren Kalk in der Glühhitze zerlegend einwirkt, unter Bildung mehrbasischer Verbindungen, welche sich jedenfalls auf die Formel des Knochenphosphates zurückführen lassen.

Da nun Hr. Wibel, indem er die Schwäche meiner Beweisführung für die Existenz einer mehrbasischen Verbindung in den Knochen darzulegen sucht, auf die wesentlichen und entscheidenden Punkte garnicht eingeht, so sehe ich mich genöthigt, den richtigen Sachverhalt auseinanderzusetzen und namentlich die Gründe anzugeben, welche zur Annahme einer analogen chemischen Constitution bei Elfenbein und Knochen geführt haben.

Es ist zunächst geboten, die Existenz einer mehrbasischen Kalkverbindung in der Knochenasche festzustellen und die Möglichkeit einer bloss mechanisch einhüllenden Wirkung des Kalkphosphates auf den gebildeten Aetzkalk auszuschliessen.

Bekanntlich zeigt die Knochenasche einen ganz bestimmten Ueberschuss an Kalk, der sich durch fortgesetzte Behandlung mit kohlens. Ammon nicht in Carbonat überführen lässt und sich von der Dauer des Glühens und von der Menge des mechanisch beigemengten kohlensauren Kalks ganz unabhängig erweist. Indem nun die Masse, bei wiederholt fortgesetztem Glühen und bei weit getriebener Zersetzung von kohlensaurem Kalk in Aetzkalk, durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon mit Leichtigkeit auf ihr ursprüngliches Gewicht zurückgebracht wird, so ist die Annahme einer umhüllenden Wirkung des Kalkphosphates widerlegt und die Existenz eines mehrbasischen Kalkphosphates in der Knochenasche definitiv erwiesen.

Der Streit dreht sich demnach lediglich um die Frage: „Ist das mehrbasische Phosphat nur das Produkt der Einwirkung von Orthophosphat auf Kalkcarbonat in der Glühhitze, oder ist dasselbe praeformirt im Knochen enthalten?"

Bei der Behandlung dieser Frage sind zunächst folgende Gesichtspunkte festzuhalten:

1) Im ungeglühten Knochen findet sich eine weit grössere Menge Kohlensäure, als in der entsprechenden Menge Knochenasche. Die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen entspricht direct dem Kalküberschuss der Letzteren[1]).

2) Die Elfenbeinasche zeigt die Zusammensetzung der Knochenasche, während die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen nur der halben Sättigungscapacität des überschüssigen Kalkes entspricht; die Hälfte des Letzteren ist demnach, wie auch der directe Versuch mit fossilem Elfenbein erweist, bei recentem sowohl, als auch bei fossilem Material mit basischem Wasser verbunden.

Ich gestehe offen, dass ich, auf Grund dieser Thatsachen, niemals gewagt hätte, die Analogie in der chemischen Constitution beider Phosphate zu behaupten, wenn nicht ganz andere Gründe über diesen Punkt sowohl, als über die Praeexistenz eines mehrbasischen Phosphates auch im Knochen entschieden hätten.

Es ist nicht bloss die Zusammensetzung, es ist der Nachweis der functionellen Aehnlichkeit der näheren Bestandtheile im Atomencomplex, welcher definitiv über diese Frage entschieden hat. Meine Schlussfolgerungen sind nicht bloss auf analytische Daten, sondern auch auf die Metamorphose der Körper und ganz besonders auf die Metamorphose gegründet. Der Betrachtung der Letzteren haben wir demnach vor Allem unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Untersuchung der Pfahlbautenknochen hat zunächst den Beweis geliefert, das in Letzteren sich das Fluor zuweilen in ganz ausserordentlicher Menge anhäuft, ohne dass im Phosphat der Knochenasche das Gewichtsverhältniss von Kalk und Phosphorsäure abgeändert erscheint. Dagegen macht sich der Einfluss des Fluors in einer andern Richtung geltend, indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, entsprechend der aufgenommenen Menge Fluor, kleiner erscheint. Die menschlichen Schenkelknochen und Armknochen aus den Pfahlbauten von Moosseedorf bei Bern enthalten beispielsweise 4 und sogar über 4 pCt. Fluorcalcium in ihrer Asche, bei unverändertem Kalkgehalt des basischen Phosphates. Der Ausfall an Kohlensäure dagegen beim Einäschern, d. h. die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, beträgt nur noch $\frac{1}{3}$ von derjenigen recenter Menschenknochen. Daraus folgt unwiderleglich, dass der

[1]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1873, No. 7.

Eintritt des Fluors in die Substanz der Knochen weder auf einer bloss mechanischen Einlagerung von Fluorcalcium oder einer directen Addition der Elemente des Fluorcalciums zu denjenigen des Orthophosphates, noch auf einer Wechselwirkung löslicher Fluorverbindungen (Fluoralkalien) mit mechanisch dem Knochen beigemengtem kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Magnesia beruht.

Es giebt für diesen Fall keine andere Erklärung, als die Annahme einer Wechselwirkung von Fluoralkalien mit einem phosphorsäure- und zugleich kohlensäurehaltigen Atomcomplex; der Eintausch von Fluor gegen Kohlensäure findet dann seine Erklärung in dem Umstand, dass im Atomcomplex die Kohlensäure mit geringeren Affinitäten, wie in der Kreide an den Kalk gebunden ist.

Wer nun aus 50 Analysen von Pfahlbautenknochen, mit je 7 bis 8 quantitativen Bestimmungen, 2 heraussucht, von denen die eine einen etwas grösseren, die andere einen etwas geringeren Ueberschuss an Kalk angiebt, und diese Differenzen benutzt, um die constante Zusammensetzung der Knochenasche in Frage zu stellen, den verweise ich auf die Abhandlung über die Zusammensetzung des Knochenphosphats im Centralblatt für die medic. Wissenschaften, 1873, No. 7, woselbst die geeignetsten Mittel geboten sind, die Richtigkeit meiner Angaben zu controlliren.

Das charakteristisch verschiedene Verhalten von Orthophosphat und Knochenphosphat zu gelösten Fluorverbindungen findet eine Wiederholung in dem Verhalten der beiden zu gelöstem kohlensauren Eisenoxydul. Der Schmelz der Zähne wird durch genanntes Agens in Vivianit verwandelt, das Phosphat der Knochen dagegen in keinerlei Weise verändert. Der Zahnschmelz repräsentirt aber unzweideutig das Orthophosphat; der geringe Ueberschuss an Kalk, der sich in der geglühten Masse findet, muss theilweise auf die Zerlegung von kohlensaurem Kalk zurückgeführt werden.

Es giebt keinen schlagenderen Beweis für die ungleiche chemische Constitution der beiden Phosphate, als die Erscheinung, welche die Umwandlung von Schmelz bei Pfahlbauresten gewisser Localitäten bietet, indem sich dieser mit zum Theil tief schwarzblauer Farbe vom anstehenden Zahnbein scharf abgrenzt, während in Letzterem sowohl, als in den Knochen sich wohl Eisen, aber nicht in phosphorsaurer Verbindung vorfindet. Selbst beim Zerschlagen zusammengesetzter Zähne tritt dieser Unterschied in schlagender Weise hervor, indem sich die Farbe des Schmelzes im Innern der Zähne von derjenigen des Zahnbeins scharf abhebt. Der charakteristische Unterschied in den Affinitätsverhältnissen der nähern Bestandtheile der beiden Atomcomplexe hat seine bestimmte Deutung erhalten in dem charakteristischen Verhalten des fossilen Elfenbeins in höherer Temperatur. Die Annahme einer analogen chemischen Constitution von Elfenbein

und Knochen wird von Hrn. Wibel mit Heftigkeit angegriffen und verworfen. Ich halte diese Analogie vollständig aufrecht, indem ich mich einerseits auf die gleiche Zusammensetzung der Phosphate in der Asche, vor Allem aber auf die Gleichartigkeit der Metamorphose von Elfenbein und Knochen berufe. Wo Fluor in grösserer Menge in fossiles Elfenbein eintritt, wird jene Kohlensäure eliminirt, welche einen Theil des Glühverlustes bezeichnet, eine Analogie, welche bei gleicher Zusammensetzung der beiden Phosphate auf gleiche Affinitätsverhältnisse der nähern Bestandtheile im Atomcomplex zurückschliessen lässt

Versuche haben gelehrt, dass fossiles Elfenbein, frei von organischen Substanzen, von Gyps u. dergl., in fein gepulvertem Zustand über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet, beim Erhitzen auf 200° Krystallwasser abgiebt, höher erhitzt auf's Neue Wasser und zugleich Kohlensäure entbindet und endlich bei 450° sich derart entmischt, dass wirkliches Glühen, selbstverständlich bei nachfolgender Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, keinen weiteren Gewichtsverlust mehr ergiebt. Die bei der angegebenen Temperatur entweichende Kohlensäure wird durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak nur langsam und unvollständig, nach kurzem Aufglühen der Masse aber garnicht mehr restituirt. Indem die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen, sowohl bei fossilem, als bei frischem Elfenbein, nur der halben Sättigungscapacität des überschüssigen Kalkes entspricht, so muss der Austritt von Wasser bei höherer Temperatur auf einen Gehalt an basischem Wasser bezogen werden.

Sowohl dem frischen, als dem fossilen Elfenbein liegt demnach ein Atomcomplex zu Grunde, der neben den Elementen des Orthophosphates diejenigen des Kalkhydrates und Kalkcarbonates enthält.

Es liegt darin ein Beweis, dass sich dieser Atomcomplex auch im Laufe der Jahrtausende einer Umwandlung durch Kohlensäure entzieht, und jene grundlose Behauptung, als stelle das fossile Elfenbein nicht mehr die Zusammensetzung des ursprünglichen Phosphates dar, findet in der gleichen Zusammensetzung beider (so lange nicht Fluor substituirend eingetreten ist) ihre einfache Widerlegung.

Ueber die Erklärung dieser Entmischung des fossilen Phosphates kann nur eine Ansicht herrschen, sobald man die Grundlagen prüft, auf denen sich der Widerspruch bewegt.

Die Existenz eines mehrbasischen Phosphates im frischen Elfenbein ist demnach definitiv erwiesen.

Prüfen wir nun am Lichte der gewonnenen Thatsachen die Gründe, welche Hr. Wibel für die Bildung basischer Phosphate erst durch Glühhitze bei den Knochen in's Feld führt

Den ersten schwachen Punkt hat Hr. Wibel selbst berührt; er

betrifft die Ausnahmestellung, welche der Zahnschmelz als Orthophosphat einnimmt. Man könnte als weiteren Grund den Umstand zur Geltung bringen, dass die Zusammensetzung des Phosphates ganz ausser Beziehung steht zum Gehalt des Knochens an Carbonat, indem beispielsweise die menschlichen Knochen mit dem grössten Gehalt an kohlensaurem Kalk constant den Ueberschuss von nur 4 pCt. Kalk auf je 85 pCt. Orthophosphat zeigen [1]). Man könnte auf die Thatsache verweisen, dass schon die Knochenkohle den nämlichen Ausfall an Kohlensäure zeigt (Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen), wie die entsprechende Menge Knochenasche u. dergl. mehr.

Ich bin mit Hrn. Wibel vollständig einig in der Behauptung, dass durch keine einzige dieser Thatsachen die Existenz des basischen Phosphates im frischen Knochen erwiesen ist — aber hier tritt die Metamorphose in ihr Recht, indem sie klar und bestimmt diese Frage entscheidet und jeden Zweifel über die Praeexistenz des basischen Phosphates, aus den oben angegebenen Gründen, beseitigt.

Auf diese Verhältnisse und nicht bloss auf analytische Daten gründen sich meine Behauptungen, die ich in folgenden Worten zusammenfasse:

Elfenbein und Knochen liegt ein mehrbasisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen lässt. Das Erstere enthält die Elemente des Orthophosphates, des Kalkhydrates und des Kalkcarbonates, der Letztere die Elemente des Orthophosphates und Carbonates.

Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen im Verhältniss zur Kreide nur locker an Kalk gebunden; die Affinität derselben erscheint zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor gegen Kohlensäure einzutauschen, ist zurückzuführen auf die Neigung, einen festeren Atomcomplex zu bilden.

Die Verschiedenheit in der Constitution von Orthophosphat (Schmelz) und Knochenphosphat ist durch die verschiedenen Affinitätswirkungen der nähern Bestandtheile beider Atomcomplexe dargelegt.

Ich halte diese Sätze vollständig aufrecht, indem der Angriff, der ihnen droht, die zu Grunde liegenden Thatsachen ganz unangetastet lässt.

Vor einiger Zeit wurde in diesen Berichten [2]) die Bildung eines basischen Phosphates aus künstlich dargestelltem Orthophosphat durch blosses Kochen mit Wasser gemeldet, dessen Zusammensetzung die Grundformel für Elfenbein und Knochen ausdrückt.

Durch Wibel ist nun auch die Bildung basischer Kalkphosphate auf dem Wege der Glühhitze erwiesen. Durch beide Versuche ist der

---

[1]) Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1878, No. 7.
[2]) Diese Berichte VI. No. 12, S. 827.

experimentelle Beweis geliefert für die grosse Neigung des Orthophosphates, basisches Salz zu bilden; aber es wäre ein Fehlgriff, die Synthese im Sinne Wibel's verallgemeinern zu wollen.

Wir werden daher über „den ganz verfehlten Versuch, eine neue Anschauung zur Geltung zu bringen" erst dann zu rechten haben, wenn mir eine einzige unrichtige Angabe nachgewiesen ist.

Bern, im April 1874.

---

166. C. Hell und E. Lauber: Ueber eine einfache Bildungsweise der Crotonsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Die verschiedenen Discussionen, zu welchen in der letzten Zeit die Constitution der bei 72° schmelzenden festen Crotonsäure Veranlassung gegeben hat, dürfen, wie es scheint, nach den neuesten Untersuchungen in gewissem Sinne als erledigt angesehen werden.

Die von Kekulé[1]) beobachtete und von Claus[2]) trotz früherer anderer Angabe[3]) bestätigte Spaltung in Essigsäure, welche die Crotonsäure unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis erleidet, die Beobachtung, welche Kekulé[4]) bei der Oxydation derselben mit Salpetersäure oder Chromsäure gemacht hat, der von Kekulé und Rönne[5]) gelieferte Nachweis, dass bei der Ueberführung des Allyljodürs in sein Cyanür eine Wasserstoff-Atomverschiebung eintritt, sodass statt des erwarteten Cyanürs $CH_2 = CH - CH_2 - CN$ ein anderes von der Zusammensetzung $CH_3 - CH = CH - CN$ gebildet wird, ferner die in der jüngsten Zeit von Hemilian[6]) aufgefundene Thatsache, dass bei der Addition von Bromwasserstoff zu der festen Crotonsäure α- und β-Brombuttersäure gebildet wird: sind ebensoviele Beweise dafür, dass von den beiden früher ziemlich gleich berechtigten Formeln der Crotonsäure:

$CH_2 = CH - CH_2 - COOH$ u. $CH_3 - CH = CH - COOH$

nur noch die letztere, von Kekulé aus Anlass ihrer Bildung aus einem Condensationsprodukt des Aldehyds aufgestellte zulässig ist, und sicherlich werden heutzutage die meisten Chemiker, welche früher anderer Ansicht waren, diese, wie es kürzlich von Tollens[7]) geschehen, zu Gunsten der Kekulé'schen Anschauung geändert haben.

---

[1]) Diese Berichte III, 607.
[2]) Diese Berichte V, 614.
[3]) Diese Berichte III, 181.
[4]) Diese Berichte V, 59.
[5]) Diese Berichte VI, 886.
[6]) Diese Berichte VII, 297.
[7]) Diese Berichte VI, 518.

Obgleich nun aus den oben angeführten Gründen die relative Constitution der festen Crotonsäure als festgestellt betrachtet werden darf, so hielten wir es dennoch für nicht uninteressant, auch noch auf anderem Wege die Synthese derselben zu versuchen und einen Beweisgrund mehr für die Richtigkeit ihrer Formel den schon bekannten hinzuzufügen.

Bei unseren Versuchen gingen wir von der durch directe Einwirkung von Brom auf Normalbuttersäure erhaltenen α-Monobrombuttersäure aus, indem wir auf dieselbe die ganz allgemein auf Halogensubstitutionsprodukte anwendbare Reaction, durch Einwirkung von alkoholischem Kali Halogenwasserstoff zu eliminiren und dadurch mehrfache Kohlenstoffverkettung herbeizuführen, anwandten. Wirkte das alkoholische Kali auf die α-Monobrombuttersäure in dem angedeuteten Sinne ein, woran nach dem Vorgange von Erlenmeyer und Schneider, die in ähnlicher Weise aus α-Jodpropionsäure Acrylsäure erhalten hatten, kaum mehr zu zweifeln war, so musste eine Crotonsäure gebildet werden, welche mit der aus Allylcyanür u. s. w. erhaltenen identisch war. Der Versuch hat in der That diese Voraussetzungen vollständig bestätigt.

Wird reiner Monobrombuttersäureäthylester vom Siedepunkt 170 bis 172° [1]) langsam in eine noch warme Lösung von frisch geschmol-

[1]) In der jüngsten Zeit hat Hr. Tupoleff in Ann. Chem. Pharm. 171, 248 eine Abhandlung über den Monobrombuttersäureäthylester veröffentlicht, worin er den Siedepunkt desselben bei 174° liegend angiebt, also zwei Grade höher, als ich früher, diese Berichte VI, 29, angegeben habe. Die Wichtigkeit, welche Hr. Tupoleff dieser Differenz beizulegen scheint, veranlasst mich, an dieser Stelle einige Bemerkungen über die Genauigkeitsgrenzen von Siedepunktsbestimmungen zu machen. Was die Ausführung derselben anbelangt, so schliesse ich mich den von Zincke (Ann. Chem. Pharm. 161, 95) ausgesprochenen Ansichten vollständig an. Auch ich glaube, dass nur dann verlässliche und vergleichbare Resultate erzielt werden, wenn der ganze Quecksilberfaden von dem Dampfe der siedenden Flüssigkeit gleichmässig umspült ist. Sehr häufig jedoch, vielleicht immer, wenn man es mit leicht ersetzbaren hochsiedenden Substanzen zu thun hat, ist man selbst bei Anwendung eines Zincke'schen Thermometers nicht in der Lage, die Siedepunktsbestimmung in der vorgeschlagenen Weise auszuführen. Die gewöhnliche Methode, den Siedepunkt zu bestimmen, birgt aber so viele Fehlerquellen in sich, dass Differenzen von 1, 2, ja selbst 8° in den Angaben verschiedener Beobachter eigentlich selbstverständlich sind. In erster Linie kommt hierbei das Thermometer in Betracht. Es ist mir persönlich vorgekommen, dass 2 Thermometer, welche zu gleicher Zeit von einem der geschicktesten Glasbläser bezogen waren, zwar in Bezug auf ihre Fundamentalpunkte vollständig mit einander übereinstimmten, bei einer Temperatur von 170—180° dagegen Differenzen von 1.5—2° erkennen liessen. Der Grund liegt hier offenbar in der Beschaffenheit des Thermometers. Selbst angenommen, dass die Capillarröhre überall die gleiche Weite besitzt, so ist es doch einleuchtend, dass ein Thermometer mit kurzer Scala und daher dickem Quecksilberfaden stets eine höhere Temperatur angeben wird, als ein solches mit langer Scala und dünnem Quecksilberfaden, vorausgesetzt natürlich, dass beide Thermometer sich nicht vollständig im Dampfe befinden. Es ist ferner gewiss nicht gleichgültig, ob der Nullpunkt des einen Thermometers sehr nahe an der angeblasenen Kugel liegt, oder ob er von derselben 20, 30, ja oft 40° minus entfernt ist. Drittens kommt

zenem Kalihydrat in absolutem Alkohol eingetröpfelt, so erhitzt sich die Flüssigkeit zum wallenden Sieden, indem zugleich eine reichliche Abscheidung von Bromkalium erfolgt. Damit ist die Reaction beendet, ein weiteres Erhitzen hat keine Abscheidung von Bromkalium mehr zur Folge, kann vielmehr im Gegentheil die Ausbeute an Crotonsäure vermindern, welche ja bekanntlich durch alkalische Flüssigkeiten in Essigsäure gespalten wird. In die noch stark basisch reagirende Flüssigkeit wurde nun so lange Kohlensäure eingeleitet, als noch eine Bildung von Kaliumcarbonat zu bemerken war und die Flüssigkeit nur noch eine schwach alkalische Reaktion zeigte. Der in Alkohol lösliche Theil wurde nun durch Absaugen und Waschen mit Weingeist von dem ausgeschiedenen Bromkalium und kohlensaurem Kali getrennt, der Alkohol durch Destillation entfernt, der Salzrückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die flüchtigen Säuren abdestillirt. Das saure Destillat, mit Sodalösung neutralisirt, wurde auf

---

hier noch in Betracht, wie weit das Thermometer bei der Siedepunktsbestimmung in den Dampf der siedenden Flüssigkeit hineinragt; je nachdem man nur die Kugel oder auch noch einen mehr oder minder grossen Theil der Quecksilbersäule von dem Dampf umspülen lässt, werden wieder verschiedene Resultate erhalten. Diese 3 Umstände, welche nur zu häufig nicht genug beachtet werden, reichen vollständig hin, um Siedepunktsdifferenzen von 2—3° zu erklären.

Durch die Correction von Kopp würden allerdings diese verschiedenen Fehlerquellen ausgeglichen werden, wenn man im Stande wäre, die zur Correction nöthigen Werthe genau anzugeben. Dies ist nun aber bei der üblichen Bestimmung des Siedepunkts im Kölbchen mit seitlich angeblasener Röhre nicht der Fall. Einmal ist es ganz falsch, anzunehmen, dass der ganze innerhalb des Kölbchens befindliche Quecksilberfaden die Temperatur der siedenden Flüssigkeit besitzt. Es ist dies nur streng richtig bis an den Punkt, bei welchem sich die seitliche Abzugsröhre der Dämpfe befindet. Von diesem Punkt an bis an den Kork, in welchem das Thermometer steckt, ist der Quecksilberfaden ungleichmässig erhitzt; ferner ist das gewöhnliche Verfahren, die mittlere Temperatur der über das Kölbchen herausragenden Quecksilbersäule durch Anbringung eines 2. Thermometers in der Mitte dieser Säule zu bestimmen, auch nicht streng richtig. Die Erwärmung der Thermometerröhre und dieses 2. Thermometers wird ja nur durch die strahlende Wärme von unten herauf veranlasst, innerhalb des Korks und dicht über demselben wird deshalb, weil die Wärmestrahlen nicht hingelangen können, die Erwärmung der Thermometerröhre offenbar eine geringere sein und nicht eine höhere, wie man gewöhnlich anzunehmen pflegt. Die mittlere Temperatur des Quecksilberfadens wird daher nicht richtig und zwar stets etwas zu niederig angegeben werden.

Schliesslich möchte ich noch als weiteren Grund der beobachteten Differenz, welche zwischen meinen und Hrn. Tupoleff's Angaben besteht auch noch den anführen, dass Hr. Tupoleff vielleicht bei höherem Barometerstand seine Bestimmungen ausgeführt hat.

Diese etwas ausführlichen Erörterungen habe ich für nöthig gehalten, theils um wiederholt auf die Mangelhaftigkeit unserer Siedepunktsbestimmungen hinzuweisen, theils auch um mich vor dem Vorwurf sicher zu stellen, als hätte ich weniger genau beobachtet, als Hr. Tupoleff. Ich habe seither zu verschiedenen Malen Gelegenheit gehabt, den Siedepunkt des Monobrombuttersäureäthylesters zu bestimmen und stets die früher von mir angegebenen Zahlen für richtig befunden. Diese gelten aber natürlich nur für mein Thermometer und schliessen die von Hrn. Tupoleff gemachten Angaben, welche er unter anderen Verhältnissen und mit anderem Thermometer gefunden hat, nicht aus. C. H.

dem Wasserbade eingeengt, auf's Neue mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wurde hierauf der Destillation unterworfen und der bei 175—185° übergehende Antheil (die Hauptmasse der Destillation) wiederholt fractionirt destillirt. Derselbe ging dabei zum grössten Theil zwischen 180 und 182° über und erstarrte im Destillationsrohr und der Vorlage zu einem aus glänzenden Blättchen bestehenden Krystallbrei. Die Krystalle, zwischen Papier gepresst, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in feinen, verfilzten Nadeln erhalten wurden, und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben genau den Schmelzpunkt von 72° und lieferten auch bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Crotonsäure sehr gut übereinstimmten. In Betreff des Schmelzpunktes der Crotonsäure können wir eine Bemerkung nicht unterlassen. Wurde nämlich die rohe oder auch die 2 mal aus Wasser umkrystallisirte Säure bloss durch Pressen zwischen Papier getrocknet, so wurde der Schmelzpunkt derselben constant bei 60° gefunden, obgleich das Pressen so lange fortgesetzt wurde, bis sie keine Spur von Feuchtigkeit mehr an das Papier abgab. Ob hier durch blosses mechanisches Zurückhalten von Wasser oder durch eine eigenthümliche, in trockener Luft zersetzbare Hydratbildung der Schmelzpunkt so heruntergedrückt wird, wagen wir nicht zu entscheiden.

Zur weiteren Identificirung unserer Crotonsäure mit der aus Cyanallyl erhaltenen haben wir noch das Bleisalz durch Erwärmen der wässrigen Lösung der freien Säure mit Bleicarbonat dargestellt. Dasselbe bildete beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung schöne, glänzende Krystallblättchen, beim freiwilligen Verdunsten dagegen strahlenförmig vereinigte Nadeln, welche bei der Analyse 54.6 pCt. statt 54.9 pCt. Blei ergaben. Nach Claus krystallisirt das Bleisalz der festen Crotonsäure in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln.

Diese Uebereinstimmung, welche unsere Angaben der Eigenschaften sowohl der freien Säure, als auch ihres Bleisalzes mit denen anderer Forscher zeigen, dünkt uns hinreichend zu sein, um die Identität der Crotonsäure aus α-Brombuttersäure mit der aus Allylcyanür, Crotonaldehyd und β-Oxybuttersäure erhaltenen zur Gewissheit zu erheben und damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Kekulé'schen Formel der Crotonsäure geliefert zu haben. Nimmt man die Zusammensetzung der durch directe Bromirung der Buttersäure erhaltenen α-Brombuttersäure gleich $CH_3 . CH_2 \; CHBr \; COOH$ an, woran bei unseren jetzigen Kenntnissen über diese Verbindung kaum zu zweifeln ist, so kann durch Bromwasserstoffabspaltung unter dem Einflusse des alkoholischen Kalis nur entweder die Verbindung $CH_3 - - CH = = CH - - COOH$ oder $CH_2 - - CH_2 - - CH . COOH$

oder $CH_3 - -CH_2 --- C- -COOH$ gebildet werden. Von diesen drei möglichen Formeln kommt die letztere, weil freie Kohlenstoffaffinitäten enthaltend, vor der Hand kaum in Betracht; die zweite würde zu wenig den Eigenschaften der Crotonsäure entsprechen; die leichte Additionsfähigkeit derselben Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Brom und Chlor u. s. w. gegenüber, liesse sich nicht gut erklären. Es bleibt also nur die erste als einzige mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der Crotonsäure vereinbare Formel bestehen.

Ausser Crotonsäure bildet sich bei der Reaction des alkoholischen Kalis auf α-Brombuttersäure in geringerer Menge eine nicht erstarrende, bei etwa 212—220° siedende, ölige Flüssigkeit, welche α-Aethyloxybuttersäure $CH_3 - -CH_2.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\COOH\end{matrix}$ zu sein scheint, deren Untersuchung wir aber wegen zu geringen Materials noch nicht genau ausführen konnten.

Wir beabsichtigen, die Wirkung des alkoholischen Kalis auch auf die α-Bromisobuttersäure und auf gebromte Valeriansäuren auszudehnen, und hoffen im erstern Falle zur Synthese der Methacrylsäure von Frankland und Duppa, im letzteren Falle zu einer Angelikasäure zu gelangen.

Stuttgart, 1. chem. Laborat. d. Polytechnikums.

---

167. E. v. Gorup-Besanez: Ueber Ostruthin, einen neuen krystallisirbaren Pflanzenbestandtheil.

(Eingegangen am 13. April.)

In der Absicht, das Peucedanin einem näheren Studium zu unterwerfen und auf Grund der bisherigen Angaben seine Identität mit Wackenroder's Imperatorin voraussetzend, versuchte ich, aus der Meisterwurzel (von einer sehr zuverlässigen Quelle, Hrn. Hofapotheker Fuchs in Kempten, bezogen) Peucedanin in grösserer Menge darzustellen, erhielt aber statt dessen einen Körper, welcher in Zusammensetzung und Eigenschaften von dem Peucedanin Erdmann's und Bothe's so sehr abweicht, dass von Identität beider nicht die Rede sein kann. So lange übrigens der Grundsatz gilt, dass Identität gleiche Eigenschaften voraussetzt, kann derselbe auch nicht das Imperatorin Osann's und Wackenroder's sein, wie sich aus der Vergleichung der Eigenschaften beider ergeben wird. Ich schlage daher bis auf Weiteres für den neuen Körper den Namen Ostruthin vor.

Ich gewann das Ostruthin aus der Meisterwurzel mittelst eines Verfahrens, welches mit dem von Schlatter und Bothe bei der

Darstellung des Peucedanins aus Peucedanumwurzel befolgten im Wesentlichen übereinstimmte; seine Reinigung war aber mit so grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft, dass ich aus 50 Pfund Imperatoriawurzel nur eben so viel chemisch reines Ostruthin erhielt, um durch mehrere Analysen seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen und seine wichtigsten Eigenschaften zu studiren.

Die zerkleinerten Wurzeln wurden partienweise mit heissem Weingeist von 80° digerirt, die erhaltenen dunkelbraunen Auszüge gesammelt und durch Destillation vom überschüssigen Weingeist befreit. Der noch ziemlich dünnflüssige Destillationsrückstand erstarrte nach dem Abkühlen zu einer zähen, braunen, vogelleimartigen Masse, welche auch nach längerem Stehen durchaus keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Da auf diese Weise Nichts zu erreichen war, wurde die Masse mit Aether, dem etwas Ligroïn zugesetzt war, ausgezogen, der ätherische Auszug filtrirt und mit so viel Ligroïn versetzt, bis sich starke Trübung einstellte. Nach kurzem Stehen setzte sich nun am Boden des Gefässes eine braune, amorphe Masse ab, und die davon abgegossene heller gewordene Lösung schied, der freiwilligen Verdunstung überlassen, reichlich gelbgefärbte rhombische Krystalle ab, die aber von einem hochgelben schmierigen Oele durchsetzt waren. Sie wurden auf ein Saugfilter geworfen, mit nicht zuviel kaltem Aether gewaschen und dann auf Gypsplatten gestrichen, wodurch sie von dem schmierigen Oele grösstentheils befreit werden konnten; aber auch durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, aus Aether und in der Weise, dass man die alkoholische Lösung bis zur Trübung mit Wasser vermischte, gelang es nicht, den Körper vollkommen rein zu erhalten. Die theilweise sehr wohl ausgebildeten rhombischen Krystalle waren immer grünlichgelb gefärbt und gaben bei der Analyse und bei der Bestimmung des Schmelzpunktes Resultate, welche ganz unzweifelhaft auf eine Verunreinigung hinwiesen. Völlig rein erhielt ich den Körper, indem ich ihn in sehr verdünnter Kalilauge löste, die Lösung mit Kohlensäuregas bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction sättigte, das sich nun schneeweiss ausscheidende Ostruthin auf einem Filter sammelte, sorgfältig auswusch, sodann auspresste, trocknete, in Alkohol von 80° löste und die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzte. Nach einiger Zeit war die Flüssigkeit mit haarfeinen, seideglänzenden, schneeweissen Nadeln erfüllt, welche sich auf dem Filter beim Trocknen ähnlich dem Tyrosin oder Cholesterin plattenförmig verfilzten.

So dargestellt, besass das Ostruthin alle Kennzeichen chemischer Reinheit, erwies sich stickstofffrei und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche in der empirischen Formel

$$C_{14} H_{17} O_2$$

ihren annäherndsten und einfachsten Ausdruck finden, wie die nach-

stehende Zusammenstellung der berechneten mit dem Mittel der in sechs Analysen gefundenen Werthe ergibt:

		Berechnet.		Mittel aus sechs Analysen.
Kohlenstoff	14 At.	168	77.42	77.06
Wasserstoff	17 -	17	7.83	7.93
Sauerstoff	2 -	32	14.75	15.01
		217	100.00	100.00

(Max. des Kohlenstoffes 77.52 pCt., Minim. 76.6 pCt.,
Max. des Wasserstoffes 8.21 - Minim. 7.74 -)

Die von mir festgestellten Eigenschaften des Ostruthins sind folgende: Weisse, seideglänzende, haarfeine Nadeln oder, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung bei der freiwilligen Verdunstung sich ausscheidend, wasserklare, grössere, rhombische Krystalle (zuweilen schöne Rhombenoctaëder), völlig geruchlos, nahezu geschmacklos (auch in weingeistiger Lösung); auf Platinblech an der Luft erhitzt, schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer, verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und hinterlässt eine glänzende, bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Das Ostruthin schmilzt bei 115° und erstarrt wieder bei 91°, zunächst zu einer durchscheinend wachsartigen, dann strahlig krystallinischen Masse. In einer Glasröhre über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bräunt es sich, zersetzt sich unter Bildung eines brenzlichen Oels und unter Entwickelung unangenehm aromatisch riechender Dämpfe. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, nur spurenweise löslich in kochendem, in welchem es zusammensintert, ohne zu schmelzen, leicht löslich auch in kaltem Alkohol von 80°. Die alkoholischen Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, sind völlig ungefärbt, fluoresciren aber auch im verdünntesten Zustande schön himmelblau; versetzt man sie aber mit einigen Tropfen Wasser, so zeigen sie prachtvolle blaue Fluorescenz in einem nur mit der des Aesculins vergleichbaren Grade. Auch sehr concentrirte alkoholische Lösungen ergeben keine Circumpolarisation. Vermischt man alkoholische Lösungen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so erfüllt sich die Flüssigkeit sehr bald mit haarfeinen Nadeln von Ostruthin. In Aether löst es sich ebenfalls leicht auf, wenig aber in Petroleumäther und in Benzol. Wasser, dem einige Tropfen Kali- oder Natronlauge zugesetzt sind, löst es ebenfalls leicht. Die Lösungen sind gelb gefärbt, fluoresciren blau, wenngleich schwach, und es wird aus ihnen schon durch Einleiten von Kohlensäure das Ostruthin gefällt. Auch in kaustischem Ammoniak löst sich das Ostruthin, leichter beim Erwärmen, zur blassgelben, deutlich fluorescirenden Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte nahezu farblos; aus dieser Lösung wird es durch Wasser, wie es scheint, unverändert wieder ausgeschieden. Mässig concentrirte Salpetersäure ist in der

Kälte ohne bemerkbare Einwirkung, beim Erwärmen löst sich das Ostruthin auf, die Säure färbt sich gelb, es entwickelt sich Untersalpetersäure, und beim Vermischen mit Wasser fällt ein citronengelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Nitrokörper.

Durch längeres Kochen mit weingeistiger Kalilösung wird es zersetzt. Die Lösung färbt sich braun, und verdünnte Schwefelsäure fällt daraus ein amorphes Harz; Angelicasäure wird dabei nicht gebildet. — Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus, so namentlich nicht, um zu prüfen, ob das Ostruthin zur Classe der Glykoside zu zählen sei, was jedoch angesichs des hohen Kohlenstoffgehaltes desselben und seiner völligen Unlöslichkeit in Wasser wenig wahrscheinlich ist.

Bei der Reinigung des Ostruthins durch Auflösung in sehr verdünnter Kalilauge und Ausfällung durch Kohlensäure blieb ein Körper in Lösung, der sich daraus durch Essigsäure ausfällen liess. Er verhielt sich im Allgemeinen dem Ostruthin nicht unähnlich; seine Lösungen reagirten aber deutlich sauer und zeigten nicht die geringste Fluorescenz. Bei einer Analyse erwies er sich bedeutend kohlenstoffärmer und wasserstoffreicher. Jedenfalls war er nicht rein, und zur Reinigung reichte seine Menge nicht aus.

Der leichteren Uebersicht halber stelle ich die differentiellen Characteres des Imperatorins von Osann und Wackenroder, des Peucedanins von Schlatter, Bothe und O. L. Erdmann und meines Ostruthins tabellarisch zusammen.

Imperatorin v. Osann und Wackenroder.	Peucedanin von Schlatter, Bothe und Erdmann.	Ostruthin.
Dicke, scharfkantige, harte, rhombische Säulen od. seideglänzende Blättchen.	Weisse, leichte, büschelförmig vereinigte Prismen.	Feine, weisse, seideglänzende Nadeln.
Brennend scharf schmekkend.	Brennend und kratzend schmeckend.	Geschmacklos.
Schmilzt bei + 75° C.	Schmilzt bei + 60° C.	Schmilzt bei + 115° C.
Schwierig löslich in kaltem Weingeist von 80°.	Schwierig löslich in kaltem Weingeist von 80°. Die Lösungen gelb gefärbt.	Leicht löslich in kaltem Alkohol von 80°. Die Lösungen fluoresciren und sind farblos.
Löslich in Aether.	Löslich in Aether und in Petroleumäther.	Löslich in Aether, wenig löslich in Petroleumäther.
Unlöslich in Ammon, wenig löslich in verdünntem Kali	Löslich in heissem Ammon und verdünntem Kali.	Löslich in kaltem Ammon und verdünntem Kali.

Die aus den Analysen von O. L. Erdmann und Bothe berechnete Formel für das Peucedanin $C_{24} H_{24} O_6$ verlangt 70.58 pCt. Kohlenstoff und 5.88 pCt. Wasserstoff, demnach Werthe, welche den für das Ostruthin gefundenen sehr ferne stehen. Das Imperatorin Wackenroder's wurde von diesem Chemiker nicht analysirt, und es findet sich in der gesammten Literatur auch sonst keine Analyse desselben angegeben. Angesichts dieser Verhältnisse liegt es nahe, die Frage aufzuwerfen, worauf sich denn die in alle Lehr- und Handbücher übergegangene Angabe: Peucedanin und Imperatorin seien identisch, stützt. In Gmelin's Handb. VI. 4. Aufl. S. 83 lässt der Wortlaut: „R. Wagner wies die Identität von Wackenroder's Imperatorin mit dem von Schlatter entdeckten Peucedanin nach" — an Bestimmtheit Nichts zu wünschen übrig und nicht ahnen, dass die einzige Stütze dieses Satzes eine Stelle aus einer im Journal für pract. Chemie Bd. LXI, S. 504, also im Jahre 1854, abgedruckten brieflichen Mittheilung R. Wagner's an O. L. Erdmann ist, die folgendermassen lautet: „Aus meiner Untersuchung der chemischen Bestandtheile einiger Umbelliferen kann ich Ihnen bis jetzt folgende Thatsachen mittheilen. Das Peucedanin ist identisch mit dem Imperatorin . . . . . Die Identität des Peucedanins mit dem Imperatorin habe ich nachgewiesen durch völlige Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, durch Uebereinstimmung der chemischen Zusammensetzung und durch Uebereinstimmung der Zersetzungsproducte. Beim Verseifen mit weingeistiger Kalilösung geben nämlich beide Körper angelicasaures Kali und Oreoselon . . . . . In einigen Wochen hoffe ich Ihnen das Nähere mittheilen zu können."

In der That durfte man eine baldige nähere Darstellung und analytische Begründung dieser interessanten Angaben wohl erwarten. Eine solche ist aber auch heute nach zwanzig Jahren nicht erfolgt und steht demnach wohl kaum länger in Aussicht. Jedenfalls wird man zugestehen müssen, dass die Fundamente, auf welchen die Lehre von der Identität des Peucedanins und Imperatorins ruht, ziemlich unsichere sind, sowie dass eine Wiederaufnahme des Studiums beider Körper an der Zeit ist. Eine solche behalte ich mir vor.

In der Reindarstellung des Ostruthins und in der Ausführung der Analysen wurde ich von den Herren D. D. v. Rad, S. Pfaff und Heut auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Universitätslaboratorium in Erlangen, 11. April 1874.

168. E. v. Gorup-Besanez: Weitere Mittheilung über das Auftreten von Leucin neben Asparagin während des Keimprocesses der Wicken.

(Eingegangen am 18. April.)

Meine erste Mittheilung über das Auftreten von Leucin neben Asparagin im Safte der Wickenkeime (diese Ber. VII, S. 146) kann ich dahin vervollständigen, dass dasselbe ein constantes ist. Herr stud. rer. nat. Hermann Will übernahm die weitere Verfolgung des Gegenstandes unter meiner Leitung. Wir haben bisher in drei Culturen, bei welchen die Keimung auf feuchtem Sande und bei nur spärlichem Lichtzutritt (mit Ausschluss alles directen Sonnenlichtes) vor sich ging, nach zweiwöchentlicher (Keimlänge 12—15 cm), nach dreiwöchentlicher (Keimlänge 20—25 cm) und nach vierwöchentlicher Keimdauer (Keimlänge etwa 25 cm) neben Asparagin constant Leucin im ganz frischen Safte aufgefunden, und zwar schien die Menge des Leucins zu jener des Asparagins in umgekehrtem Verhältniss zu stehen; doch beruht bei dem Mangel an brauchbaren Methoden der quantitativen Bestimmung und Scheidung beider Körper diese Wahrnehmung auf ungefähren Schätzungen, deren Werth wir selbst nicht hoch anschlagen wollen.

Bei unseren ersten Versuchen verfuhren wir in der Weise, dass wir den durch Auspressen der zerquetschten Wickenkeime unter Zusatz von etwas Wasser gewonnenen Saft zur Entfernung der Eiweisskörper rasch aufkochten und das Filtrat von dem Eiweisscoagulum dialysirten. Die Dialysate schieden constant zunächst Asparagin und die Mutterlauge davon Leucin aus. Bei den späteren Versuchen verliessen wir aber diesen Weg, einmal, weil die Dialyse so viel Zeit beanspruchte, dass dem Einwande, es handle sich hier um einen beginnenden Fäulniss- oder ähnlichen Zersetzungsprocess, Raum gelassen wurde, aber dann auch um deswillen, weil dadurch der Zweck: die Trennung der krystallisirbaren von den unkrystallisirbaren Bestandtheilen des Saftes, nur sehr unvollständig erreicht wurde. Nach 48-stündiger Dauer der Dialyse fand sich in der auf dem Dialysator zurückgebliebenen Flüssigkeit noch ziemlich viel Asparagin und Leucin. Bei den späteren Versuchen wurde daher dieser Weg verlassen und der nachstehende eingeschlagen: Die in einer Reibschale rasch zerquetschten Wickenkeime wurden unter Zusatz von etwas Wasser tüchtig ausgepresst und der so erhaltene Saft sofort aufgekocht, wodurch sämmtliche Eiweisskörper vollständig entfernt wurden; denn das Filtrat vom Eiweisscoagulum verhielt sich, mit den empfindlichsten Reagentien auf Proteïnkörper geprüft, völlig negativ. Letzteres wurde dann sofort mit einem grossen Ueberschuss Alkohol von 90° gefällt. Der durch Alkohol entstandene Niederschlag enthielt die grösste

Menge des Asparagins und nicht näher untersuchte, durch Bleiessig fällbare, stickstofftreie organische Substanzen. Das Filtrat vom Alkoholniederschlag concentrirt, schied zuerst noch etwas Asparagin, sodann aber Leucin aus. Die Mutterlauge vom Leucin enthielt Zucker, oder wenigstens eine alkalische Kupferlösungen beim Erwärmen reducirende Substanz. Dem Einwande, dass das Leucin erst während der Operationen durch Zersetzung der Eiweisskörper entstehe, dürfte durch den beschriebenen Untersuchungsgang wirksam begegnet sein.

Bei einer Untersuchung der reifen Wickensamen fand ich darin unter den in die wässrige Lösung übergegangenen Bestandtheilen Legumin (dieses fehlt, wie schon von anderer Seite beobachtet wurde, in den Wickenkeimen), Albumin, Zucker und eine geringe Menge eines krystallisirbaren Körpers, der, nach den mikroskopischen Krystallisationen zu schliessen, möglicherweise Asparagin war (auch Rittthausen fand in den Wickensamen eine dem Asparagin ähnliche Substanz); Leucin aber konnte nicht aufgefunden werden. Letzteres entsteht demnach erst während des Keimungsprocesses aus den Reservestoffen des Samens.

Auf meine Aufforderung hat Herr Kellermann aus Althäawurzel und aus der Wurzel von *Scorzonera hispan.* Asparagin dargestellt und dabei geprüft, ob sich auch hier neben Asparagin Leucin vorfinde, jedoch ein negatives Resultat erhalten. Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass sich in der Skorzonerawurzel unter Umständen sehr viel, unter Umständen aber garkein Asparagin vorfinden kann. Das Auftreten des Asparagins scheint hier an Vegetationsstillstand, d. h. an den Ruhezustand der Pflanze geknüpft zu sein. — In demselben Hefte dieser Berichte, welches meine erste Mittheilung brachte, finde ich eine Untersuchung des Herrn Schützenberger erwähnt, nach welcher Hefe beim Verweilen unter Wasser bei +35° ohne geringsten Fäulnissvorgang neben anderen Körpern Leucin liefern soll. Dass beim Faulen der Hefe reichliche Mengen von Leucin gebildet werden, ist längst erwiesen

Universitätslaboratorium in Erlangen, 11 April 1874.

---

169. Ernst Schulze und A. Urich: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. April.)

In einer früheren Mittheilung hat der Eine von uns nachgewiesen, dass im Wollfett neben freiem Cholesterin zusammengesetzte Aether des Cholesterins und des Isocholesterins sich finden. Die

Frage nach der Zusammensetzung des Wollfetts konnte jedoch auf Grund der früher erhaltenen Resultate noch nicht ganz vollständig beantwortet werden. Aus der Elementarzusammensetzung des rohen Gemenges der Wollfett-Alkohole ergab sich, dass in demselben neben Cholesterin und Isocholesterin noch ein C-ärmerer Alkohol (oder eine Anzahl von solchen) vorkommen müsse; über die Beschaffenheit desselben konnten aber noch gar keine Angaben gemacht werden. Ferner schien aus dem Mengenverhältniss, in welchem Wollfett-Alkohole und Säuren bei der Zerlegung des in Weingeist schwer löslichen Wollfetttheils erhalten wurden, hervorzugehen, dass im Wollfett auch freie Fettsäuren sich finden; doch konnte dieser Schluss nicht als zweifellos hingestellt werden. Zur Entscheidung dieser Fragen haben wir nach Beschaffung neuen Materials die Arbeit fortgesetzt.

Es kamen zwei neue Wollfett-Arten zur Untersuchung. Die eine, im Folgenden mit b bezeichnet, war aus der Rohwolle norddeutscher Landschafe durch Extraction mit Aether gewonnen worden, die andere (c) in der gleichen Weise aus der Rohwolle eines schweizerischen Bergschafs.

Aus dem in Weingeist leicht löslichen Theil beider Fettsorten konnte, ebenso wie bei dem früher untersuchten Wollfett, leicht reines Cholesterin abgeschieden werden, und es liess sich wieder nachweisen, dass dasselbe in diesem Wollfetttheil grösstentheils in freiem Zustande sich vorfand.

Der in Weingeist schwer lösliche Theil vom Wollfett b lieferte bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge neben Kaliseifen ein Gemenge von Wollfett-Alkoholen, welches ganz dem in gleicher Weise aus dem früher untersuchten Wollfett erhaltenen Produkte glich. Neben Cholesterin fand sich darin Isocholesterin (anscheinend in gleicher Menge, wie Cholesterin). Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise vom Cholesterin getrennt (beide Substanzen wurden in Verbindungen mit Benzoësäure übergeführt, die ätherische Lösung dieser Verbindungen der langsamen Verdunstung überlassen und die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle des Benzoësäure-Isocholesterin-Aethers durch Abschlämmen von dem in Tafeln krystallisirten Benzoësäure-Cholesterin-Aether getrennt).

Auch im Wollfett c fand sich Isocholesterin, aber nur in geringer Menge im Vergleich zum Cholesterin. Als daher das aus dem schwer löslichen Wollfetttheile abgeschiedene Gemenge der Wollfett-Alkohole in viel Weingeist gelöst wurde, krystallisirte beim Erkalten anfangs nur Cholesterin ohne Beimischung von Isocholesterin; erst aus der Mutterlauge schied sich auch Letzteres aus.

Unser Hauptaugenmerk war auf die Gewinnung des C-ärmeren Alkohols gerichtet. Aus den Resultaten der früheren Arbeit schien hervorzugehen, dass derselbe nur in geringer Menge im Wollfett vor-

vorhanden sei; denn es war nicht möglich gewesen, aus dem Gemenge der Benzoësäure-Aether ausser Benzoësäure-Cholesterin- und Benzoësäure-Isocholesterin-Aether noch ein drittes Produkt in einer für nähere Untersuchung genügenden Menge zu gewinnen. Doch wurde schon früher[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass eine in grösserer Menge vorhandene dritte Aether-Art dann der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie in Weingeist löslich war. Denn das Gemenge der Benzoësäure-Aether wurde, bevor man die Zerlegung desselben durch Krystallisation aus ätherischer Lösung vornahm, mit Weingeist ausgekocht. Diese Behandlung erschien nöthig, um freies Cholesterin (und Isocholesterin) zu entfernen; da man nach den von Berthelot gemachten Angaben nicht darauf rechnen kann, dass Cholesterin beim Erhitzen mit Benzoësäure vollständig in Benzoësäure-Aether übergeführt wird.

Wir haben daher bei Fortsetzung der Untersuchung einen Theil der Wollfett-Alkohole (aus dem schwer löslichen Theil von Wollfett b) nicht durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäure, sondern durch längeres Zusammenschmelzen mit Benzoësäure-Anhydrid in Benzoësäure-Aether verwandelt; man kann bei dieser Methode wohl mit Sicherheit darauf rechnen, dass Nichts von den Alkoholen unverbunden bleibt. Die Reactionsmasse wurde durch geeignete Behandlung von dem überschüssigen Benzoësäure-Anhydrid und der gebildeten Benzoësäure befreit; der Rückstand musste dann alle Wollfett-Alkohole in Verbindung mit Benzoësäure enthalten.

Heisser Weingeist löste aus diesem Rückstand einen nicht unbeträchtlichen Antheil (c. 20 pCt.) auf; aus der Lösung schieden sich ölartige Tropfen aus, welche auch nach völligem Erkalten weich und unkrystallinisch blieben. Sie bestanden aus einem Benzoësäure-Aether welcher in seinen Eigenschaften von den Benzoësäure-Aethern des Cholesterins und Isocholesterins ganz abwich. Er liess sich von diesen auch durch Extraction mit kaltem Aceton ziemlich vollständig trennen.

Bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge lieferte diese Verbindung neben benzoësaurem Kalium einen Alkohol, der sich in Aether, Aceton und Weingeist schon in der Kälte leicht löste, aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten war. Er schmolz schon in gelinder Wärme und liess sich nicht unzersetzt destilliren. Eine Substanz von ganz gleichen Eigenschaften liess sich auch aus dem in Weingeist leicht löslichen Wollfetttheile gewinnen. Eine Probe derselben enthielt 80.14 pCt. C und 12.29 pCt. H.

Drei Alkohole konnten also aus dem Wollfett abgeschieden werden: Cholesterin, Isocholesterin und ein amorpher Alkohol. Die Eigen-

[1]) Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, 7, 176.

schaften des letzteren geben aber keine Garantie dafür, dass er ein chemisch einfacher Körper war; es ist möglich, dass er aus einem Gemenge mehrerer alkoholartiger Körper bestand

Unter den aus dem Wollfett abgeschiedenen Säuren schien Oelsäure in bedeutender Menge enthalten zu sein (eine Reindarstellung derselben wurde nicht ausgeführt). Die Quantität der erhaltenen festen Fettsäuren reichte nicht hin zur vollständigen Zerlegung nach der Methode der fractionirten Fällung; doch liess sich nachweisen, dass unter denselben eine sehr hochatomige Fettsäure sich findet, welche vielleicht identisch ist mit der von Carius entdeckten Hyänasäure (vollständig rein konnte dieselbe nicht erhalten werden).

Es bleibt noch übrig, Angaben über die Gesammtmenge an Alkoholen zu machen, welche aus dem in Weingeist schwer löslichen Wollfetttheil sich abscheiden liess, um entscheiden zu können, ob dieser Theil nur aus zusammengesetzten Aethern bestand, oder auch freie Fettsäuren einschloss.

100 Th. des genannten Theils vom Wollfett b lieferten im Mittel aus zwei möglichst genau ausgeführten Bestimmungen 58.1 Th. Wollfett-Alkohole. Diese Zahl spricht für die Annahme, dafs der schwer lösliche Theil dieses Wollfetts nur aus zusammengesetzten Aethern bestand. Denn es würden z. B. 100 Th. eines im Aequivalent-Verhältniss zusammengesetzten Gemenges von Oelsäure-Cholesterin-Aether, Stearinsäure-Cholesterin-Aether und der entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen bei der Zerlegung. 58.8 Th. Cholesterin + Isocholesterin liefern, 100 Th. der analogen Oelsäure- und Hyänasäure-Verbindungen 52.5 Th. Cholesterin + Isocholesterin. Die Gegenwart von Verbindungen des amorphen Alkohols in dem Gemenge wird die Alkohol-Quantität, welche man bei der Zerlegung erhält, nicht viel ändern, da der genannte Alkohol, nach der Zusammensetzung seines Benzoësäure-Aethers zu schliessen, fast eben so viel Säure zu binden vermag, als Cholesterin.

Anders war es bei dem schwer löslichen Theil von Wollfett c. 100 Th. desselben gaben 47.1 Th. Wollfett-Alkohole. Diese Menge reicht nicht ganz hin zur Sättigung der vorhandenen Säuren; ein Theil der Letzteren musste also in freiem Zustande vorhanden sein, und in der That besass auch der weingeistige Auszug aus diesem Wollfett stark saure Reaction.

Wie früher erwähnt ist, wurden auch bei Zerlegung des schwer löslichen Theils vom früher untersuchten Wollfett Alkohole und Säuren in solchem Verhältniss erhalten, dass man das Vorhandensein freier Fettsäuren vermuthen musste. Doch konnte diese Annahme nicht als zweifellos hingestellt werden, weil noch zu erklären blieb, warum diese freien Säuren nicht bei der Behandlung mit Weingeist extrahirt worden waren.

Dies lässt sich wohl erklären, seitdem nachgewiesen worden ist, dass im Wollfett hochatomige, in Weingeist schwer lösliche Fettsäuren sich finden. Denn durch die Behandlung mit Weingeist wurde ja das Wollfett nicht in einen in Weingeist löslichen und einen darin unlöslichen Theil, sondern vielmehr in einen in diesem Lösungsmittel leicht löslichen und einen darin sehr schwer löslichen Theil gespalten[1]) (die weingeistigen Lösungen wurden erst nach dem Erkalten von der zurückbleibenden Fettmasse abgegossen). Nimmt man an, dass es vorzugsweise oder ausschliesslich die C-reichsten Fettsäuren waren, welche in freiem Zustande sich vorfanden, so ist es nicht auffallend, dass dieselben grösstentheils ungelöst zurückblieben, um so mehr, als sie durch die vorhandenen zusammengesetzten Aether, welche selbst in kochendem Weingeist wenig löslich sind, vor der Einwirkung des Weingeists mehr oder weniger geschützt wurden. Ein Theil der vorhandenen freien Säuren ist ohne Zweifel in Lösung gegangen und würde vermuthlich aufgefunden worden sein, wenn der in Weingeist leicht lösliche Theil der früheren Wollfett-Sorte vollständiger untersucht worden wäre.

Während also die Hauptmasse des Wollfetts aus zusammengesetzten Aethern besteht, kommt daneben sowohl ein Theil der Alkohole (wenigstens des Cholesterins), als auch zuweilen ein Theil der Fettsäuren in freiem Zustande vor.

Zürich, agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

170. Peter Griess: Ueber eine neue Bildungsweise des Benzkreatins.

(Eingegangen am 13. April.)

Mit dem Namen Benzkreatin[2]) habe ich eine basische Verbindung bezeichnet, welche entsteht, wenn man das Cyanid der Amidobenzoësäure $C_7 H_5 (NH_2) O_2, 2CN$[3]) durch Kochen mit mässig starker Kalilauge zersetzt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_9 H_7 N_3 O_2}_{\text{Cyanid der Amidobenzoësäure.}} + H_2 O = \underbrace{C_8 H_9 N_3 O_2}_{\text{Brenzkreatin.}} + CO.$$

Den Beweis, dass diese Benzkreatin genannte Verbindung wirklich eine dem wahren Kreatin ähnliche Constitution besitzt, glaube ich namentlich darin zu finden, dass beide Körper unter dem Einfluss von

[1]) Wenn auch in der früheren Mittheilung der Kürze halber an einigen Stellen der nicht sachgemässe Ausdruck „unlöslicher Theil" gebraucht wurde.

[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 58, 322.

[3]) Diese Ber. III, 703.

kochendem Barytwasser ganz übereinstimmende Umsetzungen erleiden, wie folgende Gleichungen versinnlichen:

$$\underbrace{C_4H_9N_3O_2}_{\text{Kreatin.}} + H_2O = \underbrace{C_3H_7NO_2}_{\text{Amidomethyl-essigsäure (Sarkosin).}} + \underbrace{CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff.}}$$

$$\underbrace{C_8H_9N_3O_2}_{\text{Benzkreatin.}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff.}}.$$

Bekanntlich hat Volhard durch Einwirkung von Cyanamid auf Sarkosin das Kreatin synthetisch dargestellt. War meine Anschauung über die Constitution des Benzkreatins richtig, so stand zu erwarten, dass sich dasselbe auf gleiche Weise aus Cyanamid und Amidobenzoësäure zusammensetzen lassen müsse. Der Versuch hat ergeben, dass dieses wirklich ohne Schwierigkeit geschehen kann. Ich verfuhr dabei auf die Weise, dass ich eine etwas Ammoniak enthaltende, kalt gesättigte, alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit einer äquivalenten Menge Cyanamid[1]) versetzte und dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliess. Erst nachdem etwas mehr als zwei Monate verflossen waren, wurde die Mischung (aus welcher sich nur eine sehr kleine Menge kleiner, stark braungefärbter Krystalle abgeschieden hatte) weiter untersucht. Sie wurde auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand darauf, um noch unveränderte Amidobenzoësäure in Lösung zu erhalten, mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht und dann über Nacht der Ruhe überlassen. Die recht ansehnliche Menge der krystallinischen Ausscheidung, welche sich in der Zwischenzeit gebildet hatte, war ziemlich stark gefärbt. Sie wurde von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Anwendung von Thierkohle gereinigt. Es wurden so dünne, weisse, glänzende Blättchen erhalten, welche in jeder Beziehung so vollständig mit dem Benzkreatin aus dem Cyanid der Amidobenzoësäure übereinstimmten, dass ich es für Zeitverlust hätte ansehen müssen, hätte ich die Identität beider Körper auch noch durch die Analyse bestätigen wollen.

Ich bin eben darüber aus, noch ein paar andere aromatische Kreatine darzustellen, und ferner beabsichtige ich auch, das Cyanamid auf einige aromatische Diamidosäuren einwirken zu lassen.

---

[1]) Das zu diesem Versuche dienende Cyanamid wurde nach der vortrefflichen Methode von Volhard, durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs vermittelst Quecksilberoxyd, dargestellt. Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge 9, 24.

171. Th. Knösel: Vorläufige Mittheilung über Jodthalliumverbindungen.

(Eingegangen am 13. April.)

In sämmtlichen Lehrbüchern und andern Quellen, die mir zu Gebote standen, fand ich stets nur eine Verbindung des Thalliums mit Jod und zwar die gelbe; da nun meine jüngst gemachten Beobachtungen dem widersprechen, so zögere ich nicht, dieselben mitzutheilen.

Mit einer kleinen Portion rohen Chlorthalliums, die mir zu Gebote stand, prüfte ich verschiedene Reactionen und fand dabei Folgendes.

Wird schwefelsares Oxydulsalz mit KJ gefällt, so entsteht, wie bekannt, ein orangefarbener Niederschlag, der beim Kochen rein gelb wird. Derselbe ist nun nicht, wie bis jetzt allgemein angenommen wird, unveränderlich; denn unter gewissen Umständen zerlegt sich derselbe. Ob dies allein von direktem Sonnenlicht bewirkt wird, oder ob hierbei noch Nebenumstände hinzutreten, konnte ich bis jetzt noch nicht endgültig entscheiden. Es ist hierzu nöthig, dass der Niederschlag noch in der Flüssigkeit befindlich ist und mit derselben möglichst dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird; die Zersetzung beginnt an der Oberfläche und zeigt sich durch Umwandlung der gelben Farbe in eine grüne; doch scheint, dass die Umsetzung nur bis zu einem gewissen Grade vor sich geht; denn das Produkt blieb immer noch z. Th. mit gelben Theilchen vermengt. Die grüne Verbindung ist nicht mehr so flockig und viel feiner und lässt sich daher schon mechanisch zum grössten Theil absondern; man kann sie hierauf durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigen; die Löslichkeit selbst ist nicht sehr gross, doch viel grösser, als die der gelben Verbindung, und man erhält so ein krystallinisches Pulver, in dem noch stets eine Menge kleiner, lebhaft glänzender, scheinbar farbloser Kryställchen vertheilt sind. Die Formel der Verbindung dürfte jedenfalls Tl_2J sein; denn erwärmt man sie mit Wasser und etwas J, aber vorsichtig, so wird sie wieder rein gelb.

Erhitzt man zu lange und mit zu viel J, so erhält man eine neue Verbindung, die leicht in fast schwarzen, glänzenden Nädelchen krystallisirt und vielleicht die Zusammensetzung TlJ_3 hat. Dieselbe erhält man gleichfalls, wenn man gelbes TlJ mit J und Wasser erhitzt; aus kochendem Wasser lässt sie sich umkrystallisiren, allerdings immer mit Verlusten, da die gelbbraunen Mutterlaugen beim weiteren Eindampfen farblos werden, indem Jod entweicht, und hat man sehr stark concentrirt bis zur Bildung des Krystallhäutchens, so erscheinen feine, rein gelbe, kleine Nadeln von TlJ. Die schwarze Verbindung ist überhaupt leicht zersetzbar; denn sogar an der Luft

im trocknen Zustand lässt sich Jod durch den Geruch wahrnehmen, herrührend von schwacher Zersetzung.

Es dürfte deshalb die Bildung der grünen Substanz aus der gelben als eine Spaltung zu betrachten sein, vielleicht nach folgender Formel:

$$5\,(Tl\,J) = 2\,(Tl_2\,J) + Tl\,J_3.$$

Die anfänglich dunkelgrüne Masse wird in Wirklichkeit auch heller und reiner grün, wenn man sie mit Antichlorlösung behandelt, durch welche eben die schwarze Verbindung wieder in die gelbe zurückgeführt wird und so in dem anfänglichen Gemisch von grün und schwarz nur noch grün übrig bleibt.

In der That wird die schwarze Verbindung durch Antichlor schnell in die gelbe zurückgeführt.

In dieser leichten Zersetzbarkeit liegt auch der Grund, weswegen die Spaltung des gelben Niederschlags nur bis zu einem gewissen Grade erfolgt.

Beim trocknen Erhitzen verhalten sich die drei Verbindungen folgendermaassen:

Grünes $Tl_2\,J$ (?) schmilzt und sublimirt leicht und liefert dabei gestaltlose, durchsichtige Körperchen von rother Farbe, die mit Wasser zusammengebracht, wieder grün werden.

Gelbes $Tl\,J$ giebt dabei gelbe Körperchen und

Schwarzes $Tl\,J_3$ (?) ebenfalls gelbe Körperchen, unter Abgabe von Joddämpfen.

Eine Notiz über Zersetzung des $Tl\,Cl$ am Lichte, die ich in einem Lehrbuche fand, konnte ich durch Versuche durchaus nicht bestätigen.

Hierbei möchte ich über die Umsetzung des rohen Chlorthalliums mit Schwefelsäure noch bemerken, dass es, um Verluste zu vermeiden, unbedingt nöthig ist, die Masse nicht blos bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäure zu erhitzen (wie es in Wagner's Jahresbericht angegeben ist), sondern geradezu zu schmelzen; denn das Chlor bleibt hartnäckig zurück, und habe ich aus völlig klaren, syrupdicken, sehr sauren Lösungen beim Erkalten stets noch durchsichtige Tafeln von $Tl\,Cl$ erhalten, die in Berührung mit Wasser sofort trübe werden und in den käsigen Niederschlag zerfallen.

Beim Schmelzen geht auch die Hauptmasse des Arsens mit weg, und erhält man so ein viel reineres Produkt, aus dem mit Leichtigkeit mehr als zolllange Nadeln des schwefelsauren Salzes erhalten werden können.

Leider waren die Quantitäten der erhaltenen Jodverbindungen zu gering, um die Analysen derselben vornehmen zu können, und zweitens fehlte mir die Zeit bis jetzt, mich noch weiter mit diesen Dingen zu beschäftigen, was jedoch sobald als möglich geschehen soll.

Hauptsächlich wurde ich zu dieser vorläufigen Mittheilung durch

Aufsätze in diesen „Berichten" veranlasst, die von Verbindungen des Thalliums mit organ. Stoffen handeln; denn möglicherweise eignen sich diese Jodthalliumverbindungen besser zu derartigen Versuchen, als die mit Chlor.

Kalk, den 11./4. 1874.

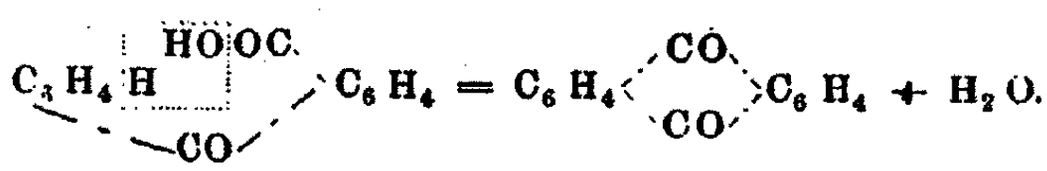
---

172. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueberführung von β-Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn van Dorp.)

Vor einiger Zeit zeigten wir[1]), dass das β-Benzyltoluol, sowie das β-Tolylphenylketon in Anthracen resp. Anthrachinon umgewandelt werden können, während mit den entsprechenden Gliedern der Parareihe diese Ueberführung nicht gelingt. Wir haben nun auch die beiden Benzoylbenzoësäuren in dieser Hinsicht untersucht und ihr Verhalten dem am Benzyltoluol beobachteten entsprechend gefunden.

Durch Wasserabspaltung kann aus Benzoylbenzoësäure Anthrachinon entstehen:



Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, und zwar hat sich gezeigt, dass blos die β-Benzoylbenzoësäure dieser Condensation zu Anthrachinon fähig ist. Als wasserentziehendes Mittel haben wir uns des Phosphorsäureanhydrids bedient, das Merz und Kollaritz[2]) bei ihren Ketonsynthesen mit so viel Erfolg angewandt haben.

Man kann in der Weise zu Werke gehen, dass man das Gemisch von zwei Theilen P_2O_5 und einem Theil β-Benzoylbenzoësäure nach dem Zusatz von Sand destillirt; das Destillat ist reines Anthrachinon. Eine bessere Ausbeute erhält man jedoch, wenn man das vorhin erwähnte Gemisch einige Stunden im Oelbad auf 200° erhitzt und dann das gebildete Anthrachinon mit Benzol auszieht; wir erhielten so ungefähr 26 pCt. der theoretischen Menge an Anthrachinon, während keine Benzoylbenzoësäure mehr nachzuweisen war. Wahrscheinlich wird sich diese Ausbeute noch steigern lassen, wenn man nicht so hoch erhitzt und dadurch ein theilweises Verkohlen der Benzoylbenzoësäure verhindert.

---

[1]) Diese Ber. VII, S. 16.
[2]) Diese Ber. VI, S. 536

Das Anthrachinon wurde durch seine physikalischen Eigenschaften, durch die Analyse und durch die Ueberführung in Alizarin als solches nachgewiesen.

Die Parabenzoylbenzoësäure, in derselben Weise behandelt, liefert kein Anthrachinon; wir haben bis jetzt im Reactionsgemisch blos unveränderte Säure nachweisen können.

Geringe Mengen von Anthrachinon erhält man auch beim Destilliren von Benzoësäure mit P_2O_5, indem offenbar aus zwei Mol. Benzoësäure sich zuerst unter Wasserverlust β-Benzoylbenzoësäure[1]) bildet:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_4 \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}} + COOH = C_6H_5COC_6H_4COOH + H_2O,$$

die dann unter nochmaligem Verlust von einem Molekül Wasser zu Anthrachinon condensirt wird.

Die Bildung von Anthrachinon bei der Destillation von benzoësaurem Kalk[2]) beruht auf einem ganz analogen Vorgang, nur dass in dem einen Fall H_2O, in dem anderen CaH_2O_2 sich abspaltet. Wahrscheinlich wird sich auch bei der Destillation des β-benzoylbenzoësauren Kalks Anthrachinon bilden.

Die Synthese des Anthrachinons aus der β-Benzoylbenzoësäure scheint uns für die Formulirung des Anthrachinons von Interesse zu sein, indem sie sehr für die von Zincke[3]) und Fittig[4]) ausgesprochene Ansicht spricht, nach der das Anthrachinon als ein Diketon anzusehen ist.

Org. Laboratorium der Gewerbe-Academie.

---

173. Adolf Mayer: *Saccharomyces cerevisiae* und der freie Sauerstoff.

(Eingegangen am 18. April.)

Die Versuche des Hrn. O. Brefeld über den Sauerstoffbedarf des Bierhefepilzes und die Bedingungen, unter welchen derselbe Gährung erregt, haben in dieser Zeitschrift den Anstoss zu einigen Mittheilungen[5]) für und wider gegeben, zu welchen auch ich einige experimentelle Beiträge zu liefern im Stande bin.

---

[1]) Möglicherweise tritt eine ähnliche Condensation beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali ein; Barth hat (Ann. der Chem. und Pharm. 164, S. 188) nachgewiesen, dass in diesem Fall unter anderen Produkten ein Körper von der Zusammensetzung der Benzoylbenzoësäure entsteht; seine Eigenschaften sind aber verschieden von denen der beiden bekannten Benzoylbenzoësäuren.

[2]) Diese Ber. V, S. 908.

[3]) Diese Ber. VI, S. 187.

[4]) Diese Ber. VI, S. 167.

[5]) Diese Berichte VII, H. 3 u. 4.

Ich habe selbst früher, wie schon von Hrn. Moritz erwähnt wurde, einige Versuche [1]) veröffentlicht, nach welchen das Durchleiten von Luft durch eine gährende Flüssigkeit keinen sehr tiefgreifenden Einfluss auf das Verhältniss von Alkohol- und Hefeproduction ausübt, und wobei zum Vergleich Kohlensäure durchgeleitet oder die Gährungsflüssigkeit ohne Lüftung gelassen wurde. Derartige Versuche sind auch so leicht anzustellen und ihrem Erfolg nach zu controliren, dass an wesentliche Irrthümer dabei nicht zu denken ist. Allein ich bin nicht so kühn, aus derartigen, sowie aus den vielfach anderweitig angestellten Lüftungsversuchen zu folgern, dass die Untersuchungen des Hrn. Brefeld, sowie dessen Schlussfolgerungen incorrect seien; denn es ist nicht zu läugnen, dass Angesichts der Resultate, welche mit der von Hrn. Brefeld ausgearbeiteten exacten Methode erlangt worden sind, jene älteren Versuche sehr viel von ihrer Beweiskraft eingebüsst haben.

Hr. Brefeld hat unzweideutig gezeigt, dass die Art und Weise, wie man andere Organismen vom freien Sauerstoff absperren kann und wie wir bis dahin glaubten, die Hefepilze von diesem Gase absperren zu können, eben bei diesen Formen nicht genüge, um eines solchen Erfolges sicher zu sein, und die gleichzeitig und ganz unabhängig von Jenem veröffentlichten Resultate der HH. Schützenberger und Quinquaud über die grosse bis dahin ungeahnte Anziehungskraft der Hefe für Sauerstoff [2]) dienen als eine willkommene Bestätigung des wichtigen Fundes. Wenn wir aber früher Kohlensäure durchleiteten, so haben wir in der That eine allerdings durch Kohlensäure sehr stark verdünnte sauerstoffhaltige Luft durchgeleitet, eine Luft, die freilich für die überwiegende Mehrzahl aller Organismen einen genügenden Ausschluss jenes belebenden Elementes bedeutete. Aber bei dem ganz neuen Stande, in welchen die Frage durch die erwähnten Versuche gelangt ist, erscheint eben dieser Ausschluss für die eigenthümlichen Vegetationsbedingungen der Hefepilze als ungenügend, und man thut übel und hemmt die Fortschritte der Wissenschaft zu Gunsten eines missverstandenen persönlichen Interesses, wenn man die moralische Entschuldbarkeit einer nunmehr antiquirten Schlussfolgerung mit der wirklichen Beweiskraft eines Versuchsresultates verwechselt.

Hr. Brefeld hat nach meiner Ansicht überzeugend nachgewiesen, dass der Bierhefepilz nur wächst, so lange man ihm freien Sauerstoff zur Verfügung stellt, und dass er Gährung zu erregen im Stande ist, wenn man ihn von diesem Elemente abschliesst, im Uebrigen aber günstige Lebensbedingungen herstellt, während man bis dahin nur

---

[1]) Landw. Versuchsst. B. 16, S. 290.
[2]) Compt. rend. 1878, 28. Juillet.

an einen vorübergehenden Sauerstoffbedarf dieses Organismus, z. B. beim Auskeimen der Hefesporen, glaubte. Es ist ihm zweifellos gelungen, zwei Erscheinungen, welche die ganze Pasteur'sche Schule als wesentlich zusammengehörig betrachtete, Hefewachsthum und Gährungserregung, wenigstens eventuell aus einander zu reissen. Die Gründe, warum diese wichtige Thatsache früher übersehen werden musste, liegen auf der Hand. Die Bedingungen der gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtung waren zugleich die Bedingungen einer wenn auch geringen Sauerstoffzufuhr, und desshalb wuchs eben eine jede lebenskräftige Hefezelle, auch wenn man sie im Gährungsstadium aus einer Würze entnahm. Was die Brefeld'schen Folgerungen in Bezug auf die Bedeutsamkeit der Pasteur'schen Theorie für die Entwickelung unserer Anschauungen betrifft, so ist hier nicht der Ort, auf diese Eigenthümlichkeiten einzugehen. Wenn einer der älteren Forscher Pasteur gegenüber an Terrain zurückgewinnt, so ist dies wohl nur Gay-Lussac, welcher ja den Sauerstoff als zur Entwickelung des Gährungsfermentes unentbehrlich nachzuweisen suchte, wenn auch freilich in einem rein chemischen Sinne.

Was aber den andern Nachweis des Hrn. Brefeld angeht, dass athmende und sprossende Hefezellen schlechthin keine alkoholische Gährung der umgebenden Zuckerlösung erregen [1]), so ist seine Beweisführung mir nicht endgültig entscheidend erschienen, und ich habe selbst eine grössere Reihe von Experimenten angestellt, um in Bezug auf diese Frage zu einem selbständigen Urtheile zu gelangen. Hr. Brefeld hat seinen Beweis so angetreten, dass er bei einer sehr kleinen Aussaat von Hefe in einer Bierwürze den Sauerstoff niemals sich erschöpfen liess, und erzeugte so unter periodischer Mässigung der Hefevegetation und jeweiligem Abfiltriren des grössten Theils der neugebildeten Hefe eine erhebliche Neuproduction von diesem Organismus, ohne dass alkoholische Gährung beobachtet werden konnte. Bewiesen ist somit, dass ansehnliche Hefevegetationen in zuckerhaltigen Flüssigkeiten eintreten können, ohne dass diese nothwendig Gährung einleiten. In demselben Sinne sprechen auch die Erfahrungen am frischen Weinmoste, ehe eigentliche Gährung beginnt. Unter diesen Umständen empfiehlt sich vielleicht die Brefeld'sche Hypothese, dass Gährung nur in Folge eines eingetretenen Sauerstoffmangels erregt werde, obwohl hierfür die eigentliche experimentelle Beweisführung fehlt und überhaupt nur sehr schwierig zu erbringen ist. Allein man bleibe sich bewusst, dass hier die Hypothese beginnt und es sich nicht lediglich um Thatsachen handelt, die als solche bewiesen worden

[1]) Brefeld sagt (Landw. Jahrb. III, S. 98) geradezu: „Wir können also sagen, die Gährung tritt dann in der Flüssigkeit ein, wenn aller Sauerstoff verzehrt ist, und sie dauert fort, so lange der Sauerstoff fehlt, und überall dort, wo er fehlt, und so lange, als Zucker vorhanden und die Hefezellen lebendig bleiben."

sind, und in Betreff deren ein Streit nicht mehr möglich. Auch verräth Hr. Brefeld dadurch eine gewisse Unsicherheit seiner Position, dass er das Problem bespricht, ob eine und dieselbe Hefezelle gleichzeitig wachsen und Gährung erregen könne.

Einige experimentelle Beiträge zu dieser nach meiner Ansicht noch offen stehenden Frage bin ich, wie gesagt, zu liefern im Stande. Zunächst wurden einige Versuche mit rapider Luftdurchleitung durch nur geringe Mengen von Hefe enthaltende Gährungsflüssigkeiten angestellt, also Bedingungen herzustellen versucht, unter welchen voraussichtlich kein Sauerstoffmangel in der Umgebung der Hefezellen eintreten kann. Bei diesen Versuchen wurde ein kegelförmiges Gefäss (ein unten mit Paraffin ausgegossener Näbel'scher Schlämmtrichter) verwendet, bis zu dessen spitzem Ende eine Glasröhre hinabragte, durch welche nach der Füllung Sauerstoff oder atmosphärische Luft hindurchgeleitet wurde. In einem solchen Apparate kann sich sicherlich nirgends eine ruhende Flüssigkeitsschicht halten und die ganze Masse wird stets gleichmässig mit dem durchgeleiteten Gase in Berührung sein. Findet diese Durchleitung so rasch statt, dass oberhalb der Flüssigkeit stets eine sauerstoffreiche Luftschicht sich anhäuft, so wird es schwer sein, sich in der Flüssigkeit irgend eine Hefezelle so situirt vorzustellen, dass ihr kein freier Sauerstoff zur Verfügung stände.

Am 17. Januar wurde ein halbes Liter frisch aufgekochter Bierwürze in den Apparat gebracht, eine kleine Menge frischer Hefe hinzugethan und gleichmässig aufgeschlämmt. Dann wurde durch die bis auf den Grund des Gefässes eintauchende Glasröhre Sauerstoff stundenlang in einem so raschen Strome geleitet, dass sich eine Gasschicht über der Gährflüssigkeit ansammelte, welche sehr deutlich die Sauerstoffprobe zeigte. Die Nacht hindurch wurde der Gasstrom etwas gemässigt; doch unterhielt noch am anderen Morgen das Gasgemenge über der Gährflüssigkeit sehr gut die Verbrennung. Die Flüssigkeit enthielt zu dieser Zeit sehr deutliche Mengen von Alkohol, hatte also zu gähren begonnen. Die Hefe erwies sich unter dem Mikroskope als überwiegend im Zustande der Sprossung, man mochte sie nun oben oder unten aus dem Gefässe entnehmen; doch fehlte es auch nicht an vereinzelten Zellen, auf welche die Brefeld'sche Beschreibung für den Zustand der Gährungserregung passt. Dieselben zeigten theilweise ein homogenes, das Licht stark brechendes Protoplasma.

Ein ähnlicher Versuch wurde am 26. Januar nach minimaler Hefeaussaat angestellt. Hier wurde nur Anfangs Sauerstoff, später gewöhnliche atmosphärische Luft eingeleitet. Der Strom war nicht sehr stark, aber durchaus continuirlich, und immer war die Luft über der Gährungsflüssigkeit fähig, die Verbrennung zu unterhalten. Hier dauerte

es bei der geringen Menge von ursprünglich vorhandener Hefe einige Tage, nämlich bis zum 31 sten, während immer Luft hindurchgeleitet wurde, bis deutliche Gährung mit grösseren Mengen von erzeugtem Alkohol Platz griff. Hier hatte also eine Zeit lang Hefesprossung ohne Gährung stattgefunden; allein der Sachverhalt sieht nicht darnach aus, als ob die Gährung erst bei völligem Mangel an Sauerstoff eingetreten wäre. Die während des Verlaufes des Versuchs mehrfach untersuchte Hefe war theils im gesprossten, theils im isolirten Zustande und zeigte ein das Licht stark brechendes Protoplasma. Schliesslich waren auch noch die Formen des sogenannten Weinkahms bemerklich.

Auch noch ein dritter Versuch, in ganz ähnlicher Weise, aber mit einer grösseren Menge von Hefe angestellt, sei hier erwähnt. Es wurden 20 C.C. eines dünnflüssigen Hefebreies mit 400 C.C. einer gährungsfähigen Zuckerlösung gemischt. Die verwendete Hefe war durchaus frisch und im gewöhnlichen, nicht gesprossten Zustande und ergab, für sich erhitzt, ein Destillat, das keine merklichen Spuren von Alkohol enthielt. Durch die Mischung wurde nun mehrere Stunden lang ein sehr heftiger Strom von Luft hindurchgeleitet. Der Versuch begann um 10 Uhr 20 Min. bei einer Temperatur der Gährflüssigkeit von 22° C. und wurde um 5 Uhr beendet, nachdem ungefähr 2 Cubikfuss Luft hindurchgeleitet worden waren. Der Hefe, deren Trockengewicht nicht 1 Gr. betragen konnte, wurden in dieser Zeit über 16 Liter, also über 14 Gr., Sauerstoff zur Verfügung gestellt. Diese Menge musste selbstverständlich mehr als hinreichen, auch die ungestümste Athmung der Hefe zu unterhalten, um so mehr, da nachfolgende Versuche lehren, dass die absolute Aufnahmegrösse der Hefe für Sauerstoff garnicht so gross ist, als man nach ihrer Anziehungskraft für die letzten Spuren von diesem Elemente vermuthen sollte.

Um 5 Uhr wurde ein Theil der Flüssigkeit destillirt und sehr reichliche Mengen von Alkohol vorgefunden. Die Hefe erwies sich schon um 4 Uhr als fast durchgehends in Sprossung begriffen und zwar, so weit ich übersehen konnte, ausschliesslich in Sprossverband zu zweien. Aehnlich verhielt sich auch die Hefe der gleichen Gährungsmischung, die ungelüftet zur Seite gestellt worden war.

Wenn nach Alledem auch nicht in Zweifel gezogen werden soll, dass nur athmende Hefe sprosst und auch die nicht mehr freien Sauerstoff athmende Hefe Gährung erregt, so erscheint es doch kühn, zu behaupten, dass die Gährung genau in dem Moment beginnt, wo der freie Sauerstoff verbraucht ist. Vielmehr liegt schon nach diesen Versuchen zwischen den beiden von Hrn. Brefeld mit so viel Glück interpretirten Grenzfällen ein Zwischenstadium, ja ein sehr breites Zwischenstadium, wo trotz Anwesenheit von Sauerstoff die Hefe Gährung erregt, wo dieselbe, wie nach unsern bisherigen Vorstellungen, gleichzeitig sprosst und Gährung erregt, oder wo trotz der Anwesen-

heit von Sauerstoff viele Zellen im isolirten Zustande verharren, in welchem sie allein Gährung zu erregen im Stande sein sollen [1]).

Noch lehrreicher erscheinen mir folgende nach gasometrischer Methode angestellte Versuche, wobei die quantitativen Verhältnisse des Gasaustausches berücksichtigt werden konnten. Alle diese Versuche wurden so ausgeführt, dass Hefebrei mit oder ohne Zuckerlösung in kleinen, mit einer Schleifvorrichtung versehenen Glasbecherchen in Absorptionsröhren gebracht wurde, welche ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftvolum enthielten. In manchen Fällen wurde über das Quecksilber zur Absorption der ausgegebenen Kohlensäure Natronlösung geschichtet, in allen Fällen der ganze Apparat unter Wasser versenkt, um die Temperatur wirksam reguliren und zu jeder Zeit die Ablesungen an der Graduirung der Absorptionsröhre vornehmen zu können [2]).

In einem Versuche wurde frische, breiige Hefe (etwa 2 C. C.) in das Absorptionsrohr gebracht, Natronlösung über das Quecksilber geschichtet und dann folgende Volumabnahmen, welche unter den vorhandenen Umständen von der Hefe aufgenommenen Sauerstoff bedeuteten, beobachtet und (nach den bekannten umständlichen Reductionsmethoden) berechnet:

Zeit.	Volumen.	Sauerstoffaufnahme [3]).	Temperatur.
14. Februar 9^{h} 55^{m}	14.62 C. C.		14.°3 C.
- 12 —	14.58 -	0.02 C. C.	14. 8 -
- [4 30][4])	14.63 -		15. 8 -
15. - 10	14.60 -	0.30 -	8. 5 -
16. - 9 30	14.30 -	0.29 -	6. 9 -
17. - 9 —	14.01 -	0.47 -	7. 0 -
18. - 9 —	13.54 -	2.15 -	8. 5 -
- [3 —]	13.10 -		34. 2 -
19. - 9 —	11.39 -		23. 5 -

Die Temperaturen wurden den angegebenen Schwankungen unterworfen, um ein Urtheil über den Einfluss derselben auf die Stärke

[1]) Gesprächsweise hat mir Hr. Brefeld das Zugeständniss gemacht, dass auch der Mangel an irgend einem anderen Nährstoffe, als an Sauerstoff die Hefe in den gährungserregenden Zustand zu versetzen vermag.

[2]) Ueber eine in dieser Richtung von mir in Gemeinschaft mit v. Wolkoff ausgearbeitete Methode der Ermittelung der Pflanzenathmung, vergl. Landw. Jahrb., Berlin 1874, H. III.

[3]) Die Gesammtabnahme an Gas erscheint in diesem Versuche (wie auch in einigen anderen) grösser, als nach dem Sauerstoffgehalt der Luft möglich, nämlich 22 pCt. Dies rührt her von einer anfänglich die Absorption durch die Natronlauge überwiegenden Kohlensäureabgabe aus der Hefe — eine Mangelhaftigkeit der Methode, die für unsere Schlussfolgerungen ohne Belang ist.

[4]) Die mit eckigen Klammern versehenen Stundenangaben bedeuten die Zeiten von Mittags 12 Uhr 1 Min. bis Nachts 12 Uhr.

der Sauerstoffathmung zu erlangen. Ohne auf den Gang der Sauerstoffaufnahme im Einzelnen Rücksicht zu nehmen, lehrt der Versuch, dass in den ersten 4 Tagen von den 2 C. C. breiiger Hefe bei einer anfangs mittleren und dann ziemlich niedrigen Temperatur ungefähr 1 C. C. Sauerstoff aufgenommen wurde, dass aber dann bei einer sehr erheblichen Steigerung der Temperatur bis in die Nähe der Wachsthumsoptima für niedrige Pilze eine sehr viel raschere Sauerstoffaufnahme erfolgte. Bei diesen Temperaturen trat auch eine sehr kräftige, äusserlich erkennbare Selbstgährung der Hefe (Blasenentwickelung aus dem Hefebrei heraus) ein.

Bei der Oeffnung des Apparates zeigte sich an der Oberfläche des Hefebreies eine feine Bakterienhaut, die noch wesentlich an der Sauerstoffaufnahme participiren konnte. Die Hefe selber erwies sich als aus überwiegend vereinzelten Zellen mit grossen Vacuolen bestehend. Dieser Versuch ergiebt Nichts weiter, als einen Anhaltspunkt für die verhältnissmässig geringe Sauerstoffaufnahme in Selbstgährung begriffener Hefe.

Am 19. Februar wurde unter denselben Bedingungen eine anscheinend bakterienfreie, frische Bierhefe gleich bei höherer Temperatur in den Apparat eingeführt. Die Ablesungen und Berechnungen ergaben folgende Gasvolumina:

Zeit.	Volumen.	Sauerstoffaufnahme.	Temperatur.
19. Februar 10^h 15^m	15.80 C. C.		19.°3 C.
- 10 45	15.83 -		20. 3 -
- [2 50]	15.82 -	2.2 C. C.	33. 0 -
- [5 30]	15.86 -		31. 9 -
20. - 10 —	13.60 -		26. 9 -

Auch hier zeigte sich bei der Eröffnung am anderen Tage eine Bakterienhaut, sodass nicht einmal sicher ist, ob die verhältnissmässig langsame Sauerstoffaufnahme zu einem erheblichen Theile der Hefe zuzuschreiben ist. Deutlich sichtbare Selbstgährung war während der ganzen Versuchsdauer bemerklich.

Mehr Interesse gewähren noch die Versuche, wobei der Hefe zuckerhaltige Nährflüssigkeit zur Verfügung gestellt wurde. Ein dahin gehöriger Versuch ist besonders lehrreich, weil die gleiche Menge von Hefe unter denselben Versuchsbedingungen einmal auf ihre Sauerstoffaufnahme, einmal auf ihre Kohlensäureausgabe geprüft wurde. Das Letztere geschah dadurch, dass in die eine verwendete Absorptionsröhre keine Natronlauge gebracht wurde, wobei eine über die gleichzeitig vor sich gehende Sauerstoffaufnahme hinausgehende Kohlensäureausgabe als eine Volumvergrösserung sich kenntlich machen musste.

Frische, durch Schlämmen gereinigte Bierhefe wurde mit Traubenzuckerlösung vermischt und die dünnbreiige Mischung zu je 2 C. C.

in Glasceimerchen in Absorptionsröhren gebracht. Die eine der letzteren wurde über dem Quecksilber mit Natronlösung beschickt, die andere mit wenig Wasser, so zwar, dass in beiden Fällen gleiche Druckverhältnisse hergestellt waren.

In der mit Natronlauge versehenen Röhre wurden folgende Volumveränderungen festgestellt:

Zeit.		Volumen.	Sauerstoffaufnahme absolut	Sauerstoffaufnahme in der Stunde.	Temperatur.
25. Februar	[12h 10m]	18.10 C. C.			20.0 C.
-	[2 25]	18.07 -	0.14	0.02	20. 1 -
-	[4 —]	18.05 -			20. 8 -
-	[6 10]	17.96 -			20. 4 -
26. -	9 —	17.64 -	0.32	0.02	11. 9 -

Während diese schwache Sauerstoffabsorption Platz gegriffen hatte, war in der andern, nicht mit Natronlauge versehenen Absorptionsröhre eine solche Volumvermehrung eingetreten, dass schon nach wenig Stunden nicht mehr abgelesen werden konnte. Kurz die Hefe, die diesmal ganz rein von Bakterien geblieben war, hatte einen Gasaustausch vollzogen, bei welchem 1 Volumen aufgenommenen Sauerstoffs vielleicht durch 20 oder 30 Volumen Kohlensäure ersetzt wurde, obwohl eine Atmosphäre zur Verfügung stand, die noch fast so reich an Sauerstoff war, wie gewöhnliche atmosphärische Luft.

Aber freilich, nach der Theorie des Hrn. Brefeld war ein Theil der in der Gährungsflüssigkeit suspendirten Hefe in einer für die Sauerstoffathmung sehr ungünstigen Lage, wenn auch die ganze Gährungsflüssigkeit nur 2 C. C. Tiefe unter der Oberfläche hatte, von welcher aus der Sauerstoff ungehindert zutreten konnte. Auch diese Schwierigkeit habe ich noch nach Kräften zu beseitigen gesucht und mich dabei eines Verfahrens bedient, das Hr. Brefeld selbst als ein zweckdienliches bezeichnet, nach welchem es ihm nur nicht gelang, Versuche anzustellen. Derselbe versuchte, breiige Hefe in dünnen Schichten auf Filtrirpapier aufzutragen und diesem Papier die gährungsfähige Nährlösung capillar zuzuführen und scheiterte an der Ueberwucherung solcher Kulturen durch fremde schimmelartige Organismen[1]). Für die von mir in dem letztbeschriebenen Versuche gewählte Beobachtungsmethode eignet sich dagegen eine derartige Vorrichtung vortrefflich und gestattet schon nach wenigen Stunden einen Schluss zu ziehen.

Frische, lebenskräftige Bierhefe wurde in zwei vergleichenden Versuchen auf Streifen von mehrfach zusammengelegtem Filtrirpapier gestrichen und diese Streifen in die Glasbecherchen eingestellt, welche

[1]) A. a. O. S. 95.

Letztere mit zuckerhaltiger Nährlösung gefüllt waren. Nachdem die Becherchen in zwei Absorptionsröhren eingeführt waren, wurde die eine mit Natronlauge versehen, die andere davon frei gelassen und wie früher beobachtet.

Die Berechnung ergab für die Sauerstoffaufnahme:

Zeit.		Volumen.	Sauerstoffaufnahme absolut	Sauerstoffaufnahme in der Stunde.	Temperatur.
28. Februar	[12h 10m]	16.85 C. C.			18.°8 C.
-	[12 20]	16.83 -	1.46	1.20	19. 5 -
-	[1 30]	15.39 -			19. 6 -
-	[3 20]	13.55 -	1.84	1.02	19. 2 -
-	[4 50]	12.81 -	0.74	0.50	20. 4 -
-	[6 50]	12.71 -	0.10	0.05	19. 1 -
29. -	9 —	12.71 -	0	0	13. 2 -

Obwohl die Menge der verwendeten Hefe eine sehr geringe war, etwa ½ C. C. breiige Hefe, hatte hier doch eine sehr rasche Erschöpfung des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs stattgefunden, sodass man sieht, welchen Einfluss die Vergrösserung der absorbirenden Oberfläche der Hefe auf die Intensität der Sauerstoffathmung ausgeübt hat. Allein die Kohlensäureausgabe war zur selben Zeit doch eine um viele 100 pCt. bedeutendere, als sich aus der einfachen Athmung erklären lässt. In der anderen, nicht mit Natronlauge beschickten Absorptionsröhre waren nämlich folgende Volumvergrösserungen eingetreten:

Zeit.	Volumen.	Temperatur.
12h —m	15.40 C. C.	18.°6 C.
[12 10]	16.35 -	18. 8 -
[12 20]	17.49 -	18. 5 -

Es war also in dieser Röhre eine Volumvermehrung von über 1 C. C. innerhalb 10 Min., d. i. 6—7 C. C. auf die Stunde, eingetreten, während die Sauerstoffabsorption nur etwas über 1 C. C. in der Stunde betrug. Die Gesammtkohlensäureausgabe würde also unter diesen für Sauerstoffzutritt günstigsten Umständen immer noch das Siebenfache von dem aufgenommenen Sauerstoff in Voluminen betragen, d. h. also, es ist trotz des Sauerstoffzutritts Gährung eingetreten.

Freilich, auch hier bleibt der Einwand möglich, dass selbst in einer so dünnen Hefeschicht von ½ oder ¼mm noch die tiefer liegenden Zellen an Sauerstoff verarmt waren; es frägt sich nur, ob dieser Einwand nicht künstlich ist.

Die producirten Versuche sind nach meiner Meinung noch nicht im Stande, Hrn. Brefeld in irgend einem Stücke zu widerlegen; sie vermögen nur zu zeigen, dass auch dieser Forscher in seinen Anschauungen über die einfache, nackte Thatsache hinausgegangen ist.

Um den von uns herausgegriffenen wichtigen Satz endgültig zu erweisen, musste Hr. Brefeld meiner Meinung nach folgenden Versuch beibringen, zu dessen Ausführung ich nicht die Mittel besitze. Er musste zeigen, dass in irgend einer mit Hefe vermischten sauerstoffhaltigen Gährungsflüssigkeit die Gährung immer genau in dem Zeitpunkt beginnt, wo eben kein freier Sauerstoff mehr in jener durch die Gaspumpe und Gasanlalyse oder auf irgend einem anderen Wege nachzuweisen ist. Ob ein derartiger Nachweis viel Aussicht auf Erfolg hat, dazu mögen die mitgetheilten Versuche einige Anhaltepunkte gewähren.

Dieselben zeigen auch jedenfalls, dass die Hefepilze, auch wenn sie wie andere Organismen Sauerstoff aufnehmen, doch in dieser Aufnahme sehr tiefgreifende Unterschiede von jenen zeigen, und dass also mit Nichten diese Unterschiede durch die überraschenden Resultate des Hrn. Brefeld verwischt werden; denn andere Organismen würden unter den zuletzt gestellten Bedingungen nichts Anderes gezeigt haben, als eine dem Volum nach ungefähr der Sauerstoffaufnahme gleiche Kohlensäureausgabe. Ob dieser Unterschied blos in der grösseren Energie der Sauerstoffanziehung seitens der Hefepilze besteht, möchte noch zweifelhaft sein. Auch bleibt die alte von den meisten Anhängern Pasteur's gehegte Anschauung zu Recht bestehen, dass die Zuckerspaltung gewissermassen vikariirend für die normale Sauerstoffathmung eintritt, nur dass diese Stellvertretung auf die mit den Wachsthumsvorgängen in Beziehung stehenden Athmungserscheinungen keinen Bezug haben kann.

Heidelberg, den 15. April 1874.

---

174. H. Salkowski: Berichtigung.

(Eingegangen am 18. April.)

Ich habe in meiner letzten Notiz eine schematische Formel als diejenige bezeichnet, welche man der Dinitroanissäure geben müsse. Dies ist unrichtig; nach den bisher bekannten Thatsachen bleibt, die Methoxylgruppe bei 1 und die Carboxylgruppe bei 4 gedacht, für die Nitrogruppen in der Dinitroanissäure noch die Wahl zwischen den Stellungen 2, 3, 2, 5 und 2, 6.

---

175. A. Pinner: Reduction der Trichlorangelactinsäure.

(Eingegangen am 19. April.)

Im vierten Heft dieser Berichte (VII, 250) habe ich über die Reduction der Trichlormilchsäure $CCl_3CH(OH)COOH$ eine Mittheilung zu machen mir erlaubt und schon damals die Absicht ausgesprochen, auch die dieser Säure entsprechende Trichlorangelactinsäure in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Wird nämlich Crotonchloral mit starker überschüssiger Blausäure gekocht, so verbinden sich beide, wie Hr. Bischoff und ich (Berichte V, 208) mitgetheilt haben, zu Crotonchloralcyanhydrat, $C_4H_3Cl_3O.HCN$, welches seinerseits mit starker Salzsäure zersetzt, die Trichlorangelactinsäure $C_5H_5Cl_3O_3$ liefert. Wird diese Säure mit granulirtem Zink behandelt, so findet eine kräftige Einwirkung statt, und neben Chlorzink entsteht das Zinksalz einer neuen Säure, die man nach dem Ansäuern mit Salzsäure der Lösung durch Aether entziehen kann. Beim Verdampfen des Aethers bleibt sie als in kurzen, dicken Prismen krystallisirende, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, bei 140° schmelzende, farblose Masse zurück, die einmal aus Aether umkrystallisirt, sich als Monochlorangelactinsäure, $C_5H_7ClO_3$, documentirte.

Demnach verläuft die Reduction bei der Trichlorangelactinsäure in anderer Weise, wie bei der Trichlormilchsäure. Während dort nicht die erwartete Monochlormilchsäure $C_3H_5ClO_3$, sondern durch Wasserabspaltung die Monochloracrylsäure $C_3H_3ClO_2$ entsteht, verläuft hier die Reduction in normaler Weise, es werden für zwei Chloratome zwei Wasserstoffatome resubstituirt, genau so, wie bei der Reduction der Trichlorcrotonsäure Monochlorcrotonsäure entsteht. Ich beabsichtige, die Monochlorangelactinsäure weiterer Untersuchung zu unterziehen, namentlich aus ihr die entsprechende Glycerinsäure darzustellen.

Correspondenzen.

176. H. Schiff, aus Florenz den 3. April 1874.

Ein Bericht über die Arbeiten der landw. Versuchsstation in Mailand in den Jahren 1872 und 1873 ist von A. Pavesi und E. Rotondi veröffentlicht worden. Zahlreiche Angaben über Bereitung und Zusammensetzung von Dungmitteln, ferner eine grosse Anzahl von Boden-, Wasser- und Aschenanalysen haben zunächst nur

locales Interesse. Ich erwähne von denselben nur eine Analyse der Lapilli vom letzten Ausbruch des Vesuvs mit: [1])
49.5 SiO^2, 41.65 Al^2O^3, 3.46 CaO und 5.20 FeO, MgO und Alkalien, sowie ein Mineralwasser von San Colombano (in der Gegend von Como) mit 24 Mgr. Jod und etwa ebensoviel Brom im Liter. — Pavesi und Rotondi berichten auch über einen Fall von Selbstentzündung von Heu. —

Eine als Parabuxin bezeichnete basische Substanz, welche von B. Pavia bei der Darstellung von Buxin aus *Buxus sempervirens* als Nebenprodukt erhalten wurde, ist von Pavesi und Rotondi analysirt worden. Während das Buxinsulfat in Weingeist ziemlich leicht löslich ist, zeigt sich das Parabuxinsulfat darin unlöslich. Aus heissem Wasser erhält man letzteres Sulfat in farblosen, amorphen Warzen von der Zusammensetzung $C^{24}H^{48}N^2O, SH^2O^4$. Auch ein in mikroskopischen Nadeln erhaltenes Chlorhydrat $C^{24}H^{48}N^2O, 2HCl$, das entsprechende Chlorplatinat, sowie die als weisse Gelatine fällbare freie Base sind mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden. Das Nitrat setzt sich aus der heissen Lösung in perlglänzenden Schuppen ab

Versetzt man Tanninlösung mit Kupferacetat, so wird durch je 1.76 Th. Tannin (Fleck) oder 1.67 Th. (Wolff) ein Th. Kupfer in Form von Tannat abgeschieden. Mit einem (vielleicht weniger reinen) Tannin fanden Pavesi und Rotondi diesen Coëfficienten = 1.81. Lösten sie aber das Kupfersalz in einem geringen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat und verwandten die aufgekochte und filtrirte Lösung zur Fällung des Tannins, so wurden zur Ausfällung von 1 Th. Kupfer 2.81 Th. des obigen Tannins verbraucht. Pavesi und Rotondi benutzen diesen Coëfficienten zur Gerbstoffbestimmung, sowohl auf gewichts-, als auch auf maassanalytischem Wege. Den in der ammoniakalischen Lösung entstehenden Niederschlag fanden sie nahezu der Formel $C^{14}H^4Cu^2(NH^4)^2O^9 + H^2O$ entsprechend zusammengesetzt. Die in der vorigen Correspondenz (S. 360) geäusserte Ansicht, dass eine daselbst erwähnte tannimetrische Methode mittelst Quecksilbernitrat unbrauchbar sei, ist von Pavesi und Rotondi experimentell bestätigt worden. [2])

---

[1]) Ein wenig bekanntes chemisches Curiosum ist es wohl, dass ein Chemiker Pepe in Neapel vor 50 Jahren in den Lapilli vom October 1822 $2\frac{1}{4}$ p. m. Gold, 1 p. m. Silber und bis zu 60 p. m. Antimon gefunden haben wollte.

[2]) Die chemisch-technische Literatur besitzt eine sehr grosse und noch täglich sich vermehrende Anzahl von tannimetrischen Methoden, welche nicht allein unter sich wenig Uebereinstimmung zeigen, sondern auch mit derselben Methode erhalten verschiedene zuverlässige Analytiker verschiedene Resultate, wie z. B. in dem oben erwähnten Fall. Ohne Zweifel liegt dies zum grossen Theil an der wechselnden Zusammensetzung des zum Vergleich angewandten Tannins. Nachdem die Gallusgerbsäure als Digallussäure erkannt worden ist, wäre es rationell, nur reine Digallus-

Zur Bestimmung des relativen Säuregehalts von Wein, Most, Milch u. s. w. wäre nach Pavesi und Rotondi Kalkwasser mit Rosolsäure als Indicator jeder anderen alkalischen Flüssigkeit vorzuziehen.

C. Besana (Mailand) beschreibt weitläufig, dass man schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe mit Kupferoxyd in einer gewogenen und mit Stickgas gefüllten Röhre verbrennen und aus dem Sauerstoffverbrauch (Gewichtsverlust der Röhre minus der bekannten Substanzmenge) nach der indirecten Methode die Zusammensetzung berechnen könne. Er erwähnt gut stimmende Analysen von Naphtalin.

E. Paternò hat jetzt die bereits in meiner Correspondenz vom 3. Januar (S. 81) erwähnte Untersuchung bezüglich der Identität von Campho- und Tereben-Cymol ausführlich veröffentlicht (*Gazz. chim. IV, p.* 113.). Ausser den bereits angeführten Blei- und Bariumsalzen der Cymolsulfosäure, beschreibt er jetzt noch das Kalksalz mit $2-2\frac{1}{2}H^2O$ (gef. 8.55 pCt.), das Natriumsalz mit $3H^2O$ (gef. 17.1—17.8 pCt.) und das Nickelsalz mit $5H^2O$. Ein blauweisses, bei 150° sich unter Wasserverlust braun färbendes Kupfersalz wurde nicht analysirt. Das Kaliumsalz konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Die aus dem Bleisalz durch H^2S dargestellte Lösung der freien Säure giebt beim Verdunsten im Vacuo eine blättrige Krystallmasse. Vorstehende Verbindungen waren mit Camphocymol dargestellt worden. — Paternò ist damit beschäftigt, die Oxydationsprodukte verschiedener Thymolmethyläther zu studiren.

Ihr Correspondent hat (*Gazz. chim. IV, p.* 120) verschiedene Beobachtungen über Chromsäurederivate zusammengestellt. Er discutirt die Formel des sog. Chromdioxyds CrO^2 und glaubt, dass dasselbe mit grösserer Wahrscheinlichkeit als Chromchromat $Cr(Cr^2O^2)O^4$ zu betrachten sei, dass aber einzelne auf trockenem Wege erhaltene Dioxyde wohl auch als Superoxyde angesprochen werden könnten. Für die von Thorpe erhaltene Verbindung $Cr^3O^6Cl^2$ hält er nach Eigenschaften und Bildungsweise die Formel

---

säure als tannimetrisches Vergleichsobject in Anwendung zu bringen; hierzu eignet sich wohl am Besten die mittelst weingeistiger Lösung von Gallussäure und Arsensäure dargestellte Verbindung. — Hat das mittelst Kupferacetat gefällte Tannat die Zusammensetzung $C^{14}H^4\overset{II}{Cu^2}O^9$, so verlangt 1 Th. Kupfer gerade 1.70 Th. Digallussäure, entsprechend dem Mittel der Angaben von Fleck und Wolff (1.715). Das ammoniakalische Kupfersalz verlangt nach obiger Zusammensetzung auf 1 Th. Kupfer 2.54 Th. Digallussäure. Wurden dagegen 2.81 Th. verbraucht, so enthielt das angewandte Tannin nur etwa 91 pCt. Gerbsäure. Die Methode wäre also auch zur Bestimmung der Reinheit des Tannins verwerthbar. In dem demnächst in den Annalen zu veröffentlichenden zweiten Theil meiner Abhandlung über die Constitution der Gerbsäure werde ich zeigen, dass sämmtliche bis jetzt analysirte Gerbsäuresalze sich in befriedigender Weise durch die Formel $C^{14}H^{10}O^9$ auflösen lassen.

H. S.

$$\begin{matrix} CrO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. \\ CrO^2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}Cr$$, verglichen mit dem Salze von Peligot $$\begin{matrix} CrO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. \\ CrO^2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}Mg$$, nicht für zulässig, sofern letztere eigentlich nur die auf ein zweiwerthiges Metall übertragene Formel des Kaliumsalzes $CrO^2\left\{\begin{matrix}Cl\\OK\end{matrix}\right.$ in sich enthalte. Er bespricht die Constitution der Lösung des Kaliumdichromats, und die Discussion einiger Umsetzungserscheinungen leitet ihn dahin, dieses Salz auch in Lösung als eine neutrale Verbindung zu betrachten, also abweichend von der Lösung des entsprechenden Sulfats und Chromosulfats, welche sich bekanntlich mit Wasser zersetzen.

Einer Beobachtung von E. Paternò (*Gazz. chim. IV, p.* 149), dass bei der Darstellung von Essigäther und von Jodäthyl mit wasserfreien Materialien ein weniger gutes Resultat erzielt werde, kann ich mich nach vielen Erfahrungen in so fern bestätigend anschliessen, als ich häufig beobachtete, dass bei Aetherificirungen ein etwas gewässerter Weingeist bessere Resultate giebt, als absoluter, und ich habe darüber sogar mehrmals vergleichende Versuche anstellen lassen. Letztere wurden gerade dadurch hervorgerufen, dass meine Empfehlung von etwas gewässertem Weingeist, gegenüber der Angabe der Lehrbücher, von den Laboranten oft nur mit Misstrauen aufgenommen wurde. Diese Versuche ergaben meist eine geringere Ausbeute bei Anwendung von absolutem Alkohol.

---

177. A. Henninger, aus Paris, 14. April 1874.

Akademie, Sitzung vom 23. März.

Hr. Berthelot giebt eine Reihe Bestimmungen über die Wärmetönungen beim Verdünnen von Salpetersäure verschiedener Concentration mit einer grossen Menge (200 Moleküle) Wasser. Die erhaltenen Zahlen können annähernd durch drei empirische Formeln ausgedrückt werden, welche für die Temperatur 9.7° (vor der Mischung) gültig sind.

Beim Vermischen einer Salpetersäure $NO^3H + nH^2O$ mit $200H^2O$ finden folgende Wärmetönungen statt:

$$\text{von } n = 0 \text{ bis } n = 5;\ Q = \frac{16.25}{1.773 + n} - 2.04$$

$$\text{von } n = 5 \text{ bis } n = 15;\ Q = \frac{4.4}{n} - 0.53$$

$$\text{von } n = 15 \text{ bis } n = 200;\ Q = -\frac{3.60}{n}.$$

Hr. Berthelot hat nun diese Resultate graphisch dargestellt, indem er die Wassermengen der angewendeten Salpetersäure als Abscissen und die beim Verdünnen entwickelte Wärme als Ordinaten auftrug. Im Anfang ist die Curve fast geradlinig, dann bis zu $5H^2O$ krümmt sie sich allmählig, und über $5H^2O$ wird die Krümmung deutlicher; bei $7.5H^2O$ schneidet die Curve die X-Axe, um bei etwa $15H^2O$ ein Minimum zu erreichen und von da ab sich der X-Axe wieder allmählig zu nähern. Aus der Form dieser Curve leitet Hr. Berthelot die Existenz mehrerer Hydrate der Salpetersäure ab; das erste $NO^3H + 2H^2O$, das zweite $NO^3H + 5H^2O$ oder $6H^2O$. Die Temperatur hat einen bedeutenden Einfluss auf die beim Verdünnen der Salpetersäure stattfindenden Wärmetönungen; dieselben nehmen ziemlich beträchtlich mit der Temperatur zu; bei 18° schneidet die Curve die X-Axe erst bei $10H^2O$, und bei 26° berührt sie die X-Axe garnicht mehr, sondern wird asymptotisch; das Minimum ist daher vollständig verschwunden.

Die Molekularvolumina der Salpetersäure $NO^3H + nH^2O$ können durch folgende Formel zusammengefasst werden:

$$V = 18n + 29 + \frac{39}{n + 3.2}$$

Berechnet man aus früher und heute von Hr. Berthelot gegebenen Constanten die Wärmetönungen, welche beim Zusatz successiver Moleküle Wasser zu Säuren oder Basen stattfinden, so ergiebt sich dass dieselben in geometrischer Progression abnehmen, wenn die Wassermengen in arithmetischer Progression steigen.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben die Verbindungen von Wasserstoff mit Kalium und Natrium untersucht und nehmen, wie für das Palladium, die Existenz der Hydrüre K^2H und Na^2H an.

Kalium fängt bei 200° an, Wasserstoff zu absorbiren, und die Absorption wird erst bei 350—400° rasch; die gebildete Verbindung stellt eine metallglänzende, dem Silberamalgam sehr ähnliche Masse dar, die in der Luftleere oder im Wasserstoffgase geschmolzen werden kann, an der Luft entzündet sie sich freiwillig. Das Kalium absorbirt unter diesen Umständen 126 Vol. Wasserstoff, was der Formel K^2H entspricht. Die Legirung kann bei niedrigerer Temperatur (300°) noch ungefähr 40 Volume Wasserstoff absorbiren; aber das Gas ist nach der Annahme der HH. Troost und Hautefeuille einfach von der Legirung aufgelöst worden und nicht in Verbindung getreten. —

Bei 411° ist der Kaliumwasserstoff vollständig in seine Bestandtheile zerlegt; die Dissociation der Verbindung folgt demselben Gesetze, wie die Dissociation des Quecksilberoxyds.

Natrium absorbirt Wasserstoffgas erst bei 300°, und bei 421° ist die bei niedrigerer Temperatur gebildete Legirung wieder vollständig dissociirt. Die Bereitung der Natriumwasserstofflegirung ist daher mit grösse-

ren Schwierigkeiten, als die des Kaliumwasserstoffs verbunden. — Die Legirung bildet eine silberweisse, glänzende, weiche Masse, die etwas schmelzbarer als Natrium ist und kurz vor ihrer Schmelzung so spröde wird, dass man sie leicht pulvern kann. Ihre Dichte beträgt 0.959 (die Dichte des angewendeten Natriums war 0.970). 1 Vol. Natrium absorbirt 237 Vol. Wasserstoff, was zu der Formel $Na^3 H$ führt. Der Natriumwasserstoff löst nur 3—4 Vol. Wasserstoffgas auf.

Die folgende Tabelle enthält die Dissociationstensionen des Kalium- und Natriumwasserstoffs für verschiedene Temperaturen.

	Dissociationstension in Millim.	
Temperatur.	Kaliumwasserst.	Natriumwasserst.
330°	45mm	28mm
340	58	40
350	72	57
360	98	75
370	122	100
380	200	150
390	363	284
400	548	447
410	736	598
420	916	752
430	1100	910

Lithium und Thallium nehmen unter den Bedingungen, unter denen sich die vorstehenden Verbindungen bilden, keinen Wasserstoff auf.

Hr. Morin theilt einige Analysen chinesischer und japanesischer Bronzen von dunkler Patina mit; dieselben zeichnen sich durch einen bedeutenden Bleigehalt aus.

Hr. J. Kolb legt der Academie eine Abhandlung über die Bildung des Calciumsuperphosphates vor. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass die erste Einwirkung der Schwefelsäure auf Tricalciumphosphat von der Bildung freier Phosphorsäure begleitet ist, und dass in einer zweiten Phase der Reaction, welche bedeutend langsamer verläuft, die Phosphorsäure den Ueberschuss des Tricalciumphosphats in Monocalciumphosphat umwandelt. Es bildet sich nach Hrn. Kolb niemals Dicalciumphosphat, wie man früher angegeben hatte.

Hr. A. Clermont hat durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf trichloressigsauren Harnstoff den Trichloracetylharnstoff $CO \left\{ \begin{matrix} NH^2 \\ NH \end{matrix} \right. NH(C_2 Cl_3 O)$ bereitet. Derselbe Körper entsteht, wenn man Harnstoff mit Trichloracetylchlorid gelinde erhitzt. Der neue Harnstoff krystallisirt in glimmerartigen Blättchen, die fast unlöslich in Wasser sind, sich dagegen in Alkohol lösen. Beim Erhitzen sublimirt

er zum grössten Theil unverändert. Er fällt weder Quecksilber, noch Silbernitrat.

Hr. Béchamp giebt folgendes Verfahren zur Bereitung des Blutfarbstoffes. Von Fibrin befreites und mit Wasser verdünntes Blut wird mit Bleiessig ausgefällt, filtrirt, mit ammoniakalischem Bleiessig versetzt und bei Abschluss von Kohlensäure von Neuem filtrirt. Die beiden Fällungen haben die Albuminkörper des Blutes entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit enthält den Farbstoff, die Salze und wahrscheinlich den Harnstoff des Blutes. Man versetzt sie mit ihrem halben Volumen Alkohol und fügt von Neuem ammoniakalischen Bleiessig zu, der jetzt den Blutfarbstoff ausfällt. Der bei Kohlensäureabschluss gut gewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt und durch Kohlensäure zerlegt. Die so erhaltene Lösung des Blutfarbstoffs ist frei von Asche und coagulirt bei 61°.

Academie, Sitzung vom 30. März.

Die HH. Oechsner und Pabst legen der Academie eine Abhandlung über die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton vor, worüber ich schon in meiner letzten Correspondenz berichtet habe.

Hr. H. de Fontenay giebt eine Analyse des egyptischen Blaus, einer blauen Malerfarbe, die seit den ältesten Zeiten den Egyptern bekannt war. Es wurde gefunden:

Kieselsäure	70.25
Kupferoxyd	16.44
Eisenoxyd und Thonerde	2.36
Kalk	8.35
Natron	2.83
	100.23.

Man erhält dasselbe künstlich, indem man folgende Mischung einer hinlänglich langen Fritte aussetzt:

Sand 70 Th., Kupferoxyd 15 Th., Kreide 25 Th., trockenes Natriumcarbonat 6 Th.

Die Regulirung des Feuers erfordert einige Vorsicht; denn bei zu starkem Erhitzen wird die Masse schmutzig grün, dann braun und schmilzt endlich zu einem schwarzen Glase.

Academie, Sitzung vom 6. April.

Die HH. Is. Pierre und Puchot berichten über einige Versuche, die sie mit dem zweiten Schwefelsäurehydrate $SO^4H^2 + H^2O$ angestellt haben. Den Schmelzpunkt und den Erstarrungspunkt bestimmten sie zu 7°.5; die Krystalle der Säure scheinen dem klinorhombischen Systeme anzugehören; sie besitzen eine sehr bedeutende latente Schmelzwärme.

Ein Gemisch von krystallisirter Schwefelsäure und gepulvertem Eis bildet nach den HH. Pierre und Puchot, wie übrigens schon lange bekannt, eine sehr gute Kältemischung. Bei Anwendung von 800 Grm. Eis und 300 Grm. krystallirten Hydrats sinkt die Temperatur auf $-26^0.2$; es ist dies die Minimaltemperatur, welche die Verfasser beobachteten.

Hr. Duclaux benutzt zur Alkoholbestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten die Eigenschaft desselben, beim Ausfliessen aus einer kleinen Oeffnung viel kleinere Tropfen zu bilden, wie Wasser. Er lässt einfach die alkoholische Flüssigkeit aus einem Tropfgläschen von 5 CC. Inhalt ausfliessen, zählt, wieviel Tropfen die 5 CC. erzeugen, und berechnet hiernach auf Grund von ihm aufgestellter Tabellen den Alkoholgehalt. Das Verfahren ist sehr empfindlich und kann auch dazu dienen, um in Wasser oder Alkohol die Gegenwart organischer Substanzen von höherem Moleculargewicht nachzuweisen. So soll z. B. $\frac{1}{1000}$ Essigäther noch bestimmbar sein.

Die HH. Troost und Hautefeuille leiten aus der Dichte des Palladiumwasserstoffs Pd^2H und des Natriumwasserstoffs Na^2H das specifische Gewicht des Hydrogeniums ab, natürlich unter der Annahme, dass bei der Verbindung der beiden Elemente keine Contraction stattfindet. Die Palladiumlegirung hat die Dichte 11.06 (Palladium 12.0) und die Natriumlegirung 0.959 (Natrium 0.970). Aus diesen Zahlen leiten sich für das Molekularvolumen des Wasserstoffs die Werthe:

1.6 und 1.59 und für die Dichte:
0.62 und 0.629 ab.

Diese Zahlen sind kleiner als die, welche Graham für die Dichte des Hydrogeniums gefunden (0.733).

Hr. Schützenberger legt der Academie seine Versuche über die Absorption des Sauerstoffs des arteriellen Blutes durch Hefe, worüber ich schon letzthin berichtet habe, vor.

Hr. E. Grimaux hat durch Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure neben der Dibrompyrotraubensäure von Wichelhaus eine Tribromsäure erhalten. Zu ihrer Darstellung bringt er in eine Kochflasche mit aufsteigendem Kühler 1 Th. Pyrotraubensäure und 1 Th. Wasser, erhitzt im Wasserbade und lässt langsam 4 Th. Brom zufliessen. Beim Erkalten krystallisirt der Inhalt der Kochflasche, und man hat nur mittelst der Wasserluftpumpe die Mutterlauge auszusaugen, die Krystalle mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen und sie einmal aus Wasser von 80° umzukrystallisiren, um die Tribrompyrotraubensäure in Gestalt von naphtalinartigen Blättern zu erhalten. Sie ist $C^3HBr^3O^3 + 2H^2O$ und schmilzt bei 104°; sie verliert ihr Krystallwasser weder an der Luft, noch im luftleeren Raume, und man muss sie mehrere Stunden auf 100° erhitzen, um dasselbe vollständig aus-

zutreiben. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löst sie sich leicht in der Hitze, sowie in Alkohol und Aether. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt sie sich rasch unter Bildung von Bromwasserstoff, Bromoform, Oxalsäure und einer anderen noch nicht bestimmten Säure, die ammoniakalische Silberlösung reducirt. Kalilauge, essigsaures Blei u. s. w. zersetzen die Tribrompyrotraubensäure mit grosser Leichtigkeit; sie reducirt Goldchlorid, ammoniakalisches Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Dieselbe Säure bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Gährungsmilchsäure.

Hr. Grimaux discutirt zuletzt die Formel der Pyrotraubensäure; die Bildung einer Tribrompyrotraubensäure aus Milchsäure scheint die Formel von Wichelhaus ($CH^3 - - CO - - CO^2H$) ausser Zweifel setzen zu können; denn diese Reaction ist der Bildung von Tetrabromaceton aus Isopropylalkohol ganz analog:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol.}}{CH^3 - - CH.OH - - CH^3} \qquad \underset{\text{Tetrabromaceton.}}{CBr^3 - - CO - - CH^2Br}$$

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{CH^3 - - CH.OH - - CO^2H} \qquad \underset{\text{Tribrompyrotraubensäure.}}{CBr^3 - - CO - - CO^2H}$$

Hr. Crolas beschreibt das Verfahren, welches er zur Bereitung reinen reducirten Eisens zum medicinischen Gebrauche anwendet. Er geht vom Eisenchlorür aus, das er durch Zusatz von Chlorbarium vollständig von Schwefelsäure befreit und alsdann durch Krystallisation reinigt; er fällt dasselbe mit Ammoniak und erhitzt das ausgefällte Oxydul zum Rothglühen, um das Wasser und den Salmiak zu entfernen. Das so erhaltene Oxyd reducirt Hr. Crolas durch auf bekannte Weise gereinigten Wasserstoff, den er zum vollkommenen Trocknen durch ein mit Eisenspänen gefülltes und zur Rothgluth erhitztes Rohr streichen lässt.

---

178. R. Gerstl, aus London, den 17. April.

In der gestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft sind bloss zwei kleinere Mittheilungen zum Vortrag gekommen.

Dr. Tilden hat Versuche angestellt, durch Einwirkung von Chlornitrosyl Nitrosylverbindungen zu erhalten. Zur Reindarstellung des Gases verfuhr er folgendermassen: Er erhitzte gelinde etwas Königswasser, leitete die entweichenden Gase über Chlorcalcium in concentrirte Schwefelsäure bis zur Sättigung und setzte diese Lösung niedriger Temperatur aus. Es wurden so Krystalle von der Zusammensetzung $NOHSO_4$ erhalten, die bei 85—87° schmelzen und den Charakter der Bleikammerkrystalle haben. Vermischt man diese Krystalle oder deren Schwefelsäurelösung

mit trockenem Chlornatrium unter gelindem Erwärmen, so wird in erster Ordnung NOCl freigesetzt, und erhitzt man, nachdem die Entwickelung des orangegelben Gases aufgehört, zu höherem Grade, so entweicht Salzsäure in Strömen. Das von Gay-Lussac beschriebene Dichlornitrosyl, $NOCl_2$, konnte nicht wahrgenommen werden; Verfasser meint, Gay-Lussac's Körper sei bloss eine Lösung von Chlor in NOCl gewesen. Untersuchung der durch Erwärmen von Königswasser entwickelten und durch Kälte flüssig gemachten Gase liefert ein gleich negatives Resultat, was die Existenz von $NOCl_2$ anbelangt. Der Versuch, Nitrosylverbindungen mittelst NOCl zu bereiten, scheint bisher ohne Erfolg geblieben zu sein.

Dr. Wright hat, in Fortsetzung seiner Studien über die isomeren Terpene und deren Abkömmlinge, das Cajeputöl in Gemeinschaft mit T. Lambert einer vorläufigen Untersuchung unterworfen. Fractionirte Destillation des Rohöls lieferte bei 176—179° eine ölige Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, von Dr. Wright Cajeputol benannt; dieselbe ist isomer mit dem aus Citronenöl erhaltenen Körper[1]) von gleicher Zusammensetzung. Aehnlich diesem verbindet sich Cajeputol mit zwei Atomen Brom, und die Verbindung spaltet sich beim Erhitzen in Cymol, Bromwasserstoffsäure und Wasser:

$$C_{10}H_{18}Br_2O = C_{10}H_{14} + 2HBr + H_2O.$$

Das hier gewonnene Cymol siedet bei 176—177° und giebt bei Oxydation Terephtalsäure, frei von Isophtalsäure.

Bei Behandlung des Cajeputols mit seinem gleichen Gewichte Phosphorpentasulfid tritt eine heftige Reaction ein, und ein aus Cymol und Terpen bestehendes Gemisch destillirt über. Die nahestehende Vermuthung, dass der erstgenannte Körper durch Einwirkung des Pentasulfides auf das Terpen entstände, wurde durch specielle Experimente mit Pentasulfid und den aus Terpentinöl und Portugalöl stammenden Terpenen als richtig erwiesen; es bildete sich, unter Entwickelung von viel Schwefelwasserstoff, Cymol.

Aus der vorletzten Sitzung wären die folgenden Mittheilungen wiederzugeben:

Dr. Phipson: „Sulfocyansaures Ammoniak und Sulfocyan." Concentrirte wässerige Lösung des Ammoniaksalzes löst Jod, und aus dieser Lösung fällt, bei Verdünnung und Erhitzen, Schwefelcyan als brillant gelbes Pulver. Als leichte und präcise quantitative Bestimmungsmethode für schwefelcyansaures Ammoniak in Lösung schlägt Verfasser vor, die Lösung mit Salzsäure anzusäuern, ihr ein Gemisch von gleichen Aequivalenten Kupfer- und Eisenvitriol zuzusetzen und den Niederschlag, $(CuCNS)_2$, zu trocknen und zu wägen.

H. R. Procter: „Reaction für Gerbsäure." Vermischt man Lö-

[1]) Diese Ber. VI, 1320.

sungen von Gerbsaure und von arsensaurem Kali oder Natron, so absorbirt die Mischung Sauerstoff aus der Luft und wird intensiv grün. Säuren wandeln diese Farbe zu violett-roth, oxydirende Agentien zu braun. Pyrogallol hindert die obige Reaction. Die grüne Flüssigkeit giebt, wenn mit Aether, oder Benzol, oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, an diese ihre Farbe nicht ab.

E. Neison: „Destillat aus Ricinusölseife." Wird Ricinusöl mit Ueberschuss von Aetznatron verseift und die durch Aussalzen abgeschiedene Seife erhitzt, so erhält man eine bei 172—176° vollständig übergehende Flüssigkeit, die sich als Methyläthylketon erweist; der grösste Theil des Destillats, etwa 85 pCt., geht bei 172° über. Eine mit Ueberschuss von Oel erzeugte Seife liefert sehr wenig Destillat unter 200°, welches Destillat bei Fractionirung viel Heptylaldehyd giebt.

C. H. Piesse: „Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin." Direkte Versuche ergaben, dass reines, wasserfreies Glycerin 1.995 pCt. Chlorblei zu lösen vermag, eine Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser 1.32 pCt., von 1 Glycerin und 3 Wasser 1.036, und 87.5 pCt. Wasser enthaltendes Glycerin 0.91 pCt. Chlorblei.

C. T. Kingzett: „Ozon ein Mitwirker in der Oxydation ätherischer Oele." Terpentinöl, das einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, erlangt die Fähigkeit, die bekannte blaue Reaction in einer Mischung von Schwefel und Chromsäure hervorzubringen und Jod aus Jodkali (in Jodkalistärke) frei zu setzen, ganz so, wie Ozon und Wasserstoffhyperoxyd, und es verliert diese Fähigkeit nicht, wenn man es mit Wasser auswäscht, oder auch, wenn man es unter Wasserzusatz erhitzt, resp. destillirt; in diesem letzteren Falle hat aber nur der Rückstand in der Retorte die erwähnte Fähigkeit behalten, das Destillat nicht. Verfasser schreibt die blaue Farbenreaction der Gegenwart von $C_{10}H_{16}O.H_2O$ zu und glaubt, dass in der Aether- und Schwefelsäure-Chromsäure-Reaction auf Wasserstoffperoxyd ein Oxyd des erstgenannten Körpers die blaue Farbe hervorrufe.

Die Bemerkungen und Schlussfolgerungen des Vortragenden wurden vom Vorsitzenden, Dr. Odling, sehr in Frage gezogen.

Dr. Tommasi: „Einwirkung von Chlorbenzyl auf Kampher." Aus dem Produkte der Einwirkung sind durch Fractionirung die folgenden Körper isolirt worden: Eine bei 151—152° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ oder $C_{10}H_{16}$; ein bei 176—178° siedender Benzolabkömmling von der Formel $C_7H_{10}O$; eine bei 189—190° siedende, mit Oxycymol isomere Verbindung $C_{10}H_{14}O$; schliesslich ein bei 203—204° siedender Körper $C_{16}H_{24}O$.

Eine Mittheilung über Jod- und Bromkobalt von W. N. Hartley, sowie ein der Royal Society unterbreiteter Bericht über optische Eigenschaften von Salzlösungen von demselben sollen demnächst eingesandt werden.

179. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2318. J. Henderson, New-York. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 8. August 1872.

Die Specification handelt von der Beseitigung der gewöhnlich in Roheisen auftretenden Verunreinigungen, Silicium, Schwefel und Phosphor. Das Eliminationsmittel ist ein Gemisch von Eisenoxyd und fluorkieselsaurem Kalk, und wird mit selbem das Innere der Flammenheerde, in welchen die Raffination vorgenommen wird, belegt. Die Proportionen der verschiedenen Materialien sind nach Umständen veränderlich; ein Gemenge von 500 Gewichtstheilen Eisenoxyd mit 250 bis 500 Fluorsilicat auf je 2000 Theile Roheisen soll ganz gute Resultate geben.

2328. E. Packard jun., Ipswich, Engl. „Concentrirter Dünger."

Datirt 3. August 1872.

Irgend eines der im Handel vorkommenden Rohphosphate wird mit Schwefelsäure zu einer teigigen Masse angerührt und die Masse, nachdem selbe 24 Stunden lang der Ruhe überlassen worden war, mit Wasser auf dünne Syrupconsistenz gebracht. Diese Flüssigkeit, die ein wenig sauer reagiren soll, versetzt man mit so viel ammoniakalischem Gaswasser, dass die saure Reaction nahezu verschwindet; die Mischung wird absitzen gelassen, die klare Lösung vom Absatze geschieden und eingedampft.

2331. C. M. Tessié du Motay, Paris. „Eisen und Stahlfabrikation."

Datirt 5. August 1872.

Um Roheisen behufs Ueberführung in Schmiedeeisen oder Stahl von Phosphor, Silicium und Arsenik zu befreien, wird vorgeschlagen:

1) die Metallmasse unter Luftzutritt (in Flammen- oder Hohöfen) einzuschmelzen und, durch Zusatz geeigneter Materialien, ihren Gehalt an Kohle, Silicium und Mangan auf etwa $3\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$ und 1 pCt. bezüglich zu bringen. Diese Daten mögen ein wenig variiren, dürfen aber einerseits nicht über ein Maximum von $4\frac{1}{2}$ pCt. Kohle, $2\frac{1}{2}$ pCt. Silicium und 2 pCt. Mangan hinausgehen, andererseits nicht unter ein Minimum von $2\frac{1}{2}$ Kohle, $1\frac{1}{2}$ Silicium und 1 Mangan fallen. (Die vollständigere Specification erwähnt Nichts vom Kohlenstoffgehalte und fixirt das Maximum für Si und Mn auf 4 und 6 pCt. bezüglich.)

2) der in obiger Weise behandelten Metallmasse eine aus Fluorcalcium, einem alkalischen oder alkalisch-erdigen Chlorid und einem alkalischen oder alkalisch-erdigen Nitrat bestehende Mischung zuzusetzen. Die zwei letzteren Klassen von Reagentien dienen zum Flüssigmachen der Fluorverbindung, deren Schlacke in Gegenwart oxydirender Körper die Eigenschaft besitzt, Phosphor, Silicium, Schwefel und Arsen mitfortzunehmen.

Das Vorhandensein der oben angegebenen Minimalmengen von Silicium und Mangan hat zum Zwecke die Erhöhung der Temperatur des geschmolzenen Metalles, welche Bedingung der Oxydation, bezüglich Entfernung des Phosphors u. s. w., günstig ist.

2332. J. Deere, Briton Ferry, Engl. „Künstliches Feuermaterial."

Datirt 5. August 1872.

Kohlenstaub wird mit Natriumsilicatlösung unter Zusatz von etwas Thonerde in Blöcke u. dergl. geformt und getrocknet. Um das Backen bei der Verbrennung zu verhindern, wird der Masse eine geringe Menge ($\frac{1}{4}$ bis 1 pCt.) von einer der folgenden Substanzen zugesetzt: übermangansaures Alkali, Salpeter, Braunstein, Eisenoxyd oder chlorsaures Alkali.

2341. C. Morfit, Baltimore, V. St. „Darstellung von reinem Kalkphosphat."

Datirt 6. August 1872.

Es handelt sich hier um die Darstellung reinen Kalkphosphates aus dem im Handel unter dem Namen „Felsenguano" vorkommenden stark Thonerde und Eisen enthaltenden Rohphosphate. Das fein gepulverte Rohmaterial wird in Salzsäure gelöst, die klare Flüssigkeit von den unlöslichen Rückständen abgezogen und aus derselben das gelöste Kalkphosphat durch Zusatz von Eisen- und Thonerdesalzen niedergeschlagen. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und so in den Handel gebracht, oder in ein hochgradiges Superphosphat übergeführt u. s. w.

Die Mutterlösung, die eine Mischung von Chlorcalcium und salzsaurer Lösung von Thonerde- und Eisenverbindungen ist, wird mit Kalkmilch bis zu leicht alkalischer Reaction versetzt und absitzen gelassen. Der das Eisen und die Thonerde enthaltende Niederschlag wird gewaschen und dient nun theilweise zum oben erwähnten Ausfällen des phosphorsauren Kalkes, theilweise zur Verarbeitung zu Alaun, thonsaurem Natron, Phosphorsäure u. s. w.

2344. C. Morfit, Baltimore, V. St. „Darstellung reinen Kalkphosphates."

Datirt 7. August 1872.

Das in dieser Specification beschriebene Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, dass als Fällungsmittel Kalk oder Magnesia in Anwendung kommt. Man nimmt so viel des Fällungsmittels, als erforderlich, um eine Hälfte der das Kalkphosphat allein in Lösung haltenden Salzsäure zu neutralisiren, — welche Menge man natürlich durch eine genaue Analyse des Rohminerals zu bestimmen hat. Der Kalk oder die Magnesia wird als Oxyd oder als Carbonat in Milchform unter Erhitzen und Umrühren der Salzsäurelösung zugeführt. Das nach Absitzenlassen am Boden der Kufen angesammelte Kalkphosphat wird mehrmals gewaschen und getrocknet oder weiter verarbeitet.

Die Mutterlösung wird wie im andern, oben beschriebenen Verfahren behandelt.

2357. C. Morfit, Baltimore, V. St. „Künstliche Thonerdephosphate."

Datirt 8. August 1872.

Die Mutterlösungen, die sich in den in den zwei vorstehenden Specificationen beschriebenen Processen ergeben, werden filtrirt, durch Eindampfen concentrirt und als Präcipitationsmittel für Cloakenwässer benützt.

2361. A. Jaynor, London. „Künstlicher Baustein."

Datirt 8. August 1872. P. P.

Gleiche Gewichtstheile Gyps und Harz, das letztere geschmolzen, werden innig mit einander verrührt, und die entstandene zähe Masse wird durch Zusatz von rohem Paraffinöl in einen syrupartigen Zustand gebracht. Die Mischung wird bis zum Sieden erhitzt und derselben dann die zweifache Gewichtsmenge von Sand, der vorher mit verdünnter Schwefelsäure getränkt worden, beigemengt. Erhitzen und Umrühren wird fortgesetzt, bis die Masse ganz homogen geworden ist, wenn man in dieselbe Schwefelpulver — 1 Schwefel auf 20 Composition — einträgt. Man kühlt sodann ab und bringt in Formen.

2369. W. R. Lake, London. (Für J. R. Weed, New-York.) „Präservirte Nahrungsmittel."

Datirt 9. August 1872.

Fleisch, Fisch, Vegetabilien u. s. w. werden mittelst heisser Luft ihres Wassers beraubt, wenn trocken, fein gepulvert, so in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemengt und in Zinnfolie verpackt.

2385. T. J. Denne und A. Hentschel, London. „Wasserdichte Composition."

Datirt 10. August 1872.

Caseïn wird in ammoniakalischem Wasser gelöst, die Lösung mit Firniss, Oel und Glycerin versetzt und gekocht. Nach Abkühlen wird Kaliumbichromat zugesetzt, diese Mischung mittelst eines Pinsels auf den zu behandelnden Stoff aufgetragen und dieser dann getrocknet und dem Lichte ausgesetzt.

2389. H. A. Bonneville, London und Paris. (Für A. Levallois, Paris.) „Gussstahl."

Datirt 10. August 1872.

Der hier beschriebene Gussstahl soll dem Rosten minder unterworfen sein, als alle andern Sorten, und wird diese gute Eigenschaft durch Zusatz von Nickel und Wolfram erreicht. Je nach der verlangten Qualität werden die folgenden Gewichtsmengen zusammengeschmolzen:

No. 1.	Eisen	93
	Wolfram	$6\frac{1}{2}$
	Nickel	$1\frac{1}{2}$
No. 2.	Eisen	95
	Wolfram	$4\frac{1}{2}$
	Nickel	$1\frac{1}{2}$
No. 3.	Eisen	97
	Wolfram	$2\frac{1}{2}$
	Nickel	$1\frac{1}{2}$.

Die beiden dem Eisen zuzusetzenden Metalle werden mit einem Flussmittel gemengt, in Patronen von dünnem Eisenblech gepackt und so in das geschmolzene Eisen gebracht. Das Flussmittel ist ein feingepulvertes Gemenge von 36 Borax, 32 calcinirtem Feuerstein und 32 geschlämmter Kreide; es wird vor dem Eintragen geschmolzen, und man nimmt auf 100 Metall $\frac{1}{2}$ bis 2 Theile.

2403. A. M. Clark, London. (Für C. V. Viard, Paris.) „Heilmittel."

Datirt 12. August 1872.

Conservirte Milch mit Vichysalzen vermischt.

2417. F. D. Blyth und A. G. Southby, London. „Vorbereitung von Holzfaser zu Papierbrei."

Datirt 14. August 1872.

Der Process unterscheidet sich von dem üblichen (Behandlung des Materiales mit Aetzalkali in Hitze und unter Druck) darin, dass das Tränken der Faser mit Aetzkali getrennt von der Operation des Erhitzens in Dampf vorgenommen wird. Nachdem das Material hinreichend lange in der Aetzalkalilauge gelegen, wird diese abgezapft und das Material mit Dampf unter Druck behandelt.

Specieller Vortheil dieses Verfahrens soll Ersparniss an Alkali sein, insofern bei der Behandlung der Faser mit bloss mässig heisser Lauge die Harz- und Leimstoffe nicht in die Lauge übergehen; die Löslichkeit dieser Stoffe tritt erst bei der subsequenten Behandlung mit Dampf ein.

2429. T. J. Denne und A. Hentschel, London. „Appretiren von Gespinnsten."

Datirt 15. August 1872.

Das zu behandelnde Gewebe wird in eine heisse wässerige Lösung von Caseïn (aufgelöst mit Hülfe von etwas Ammoniakwasser), der Glycerin, und zuweilen auch Oel und Seife, zugesetzt worden ist, getaucht, in derselben bis zum Abkühlen des

Bades gelassen, herausgenommen, ausgepresst und getrocknet und nun in eine der üblichen Beizen gelegt.

Wenn gewünscht, kann die Appretur mit einem Farbstoff vermengt werden.

2434. L. D. B. Gordon, Totteridge, England. (Für Professor Scheerer, Freiberg, Sachsen.) „Raffination von Roheisen."

Datirt 15. August 1872. P. P.

Specieller Zweck des Verfahrens ist, das Rohmetall im Gange seiner Umwandlung in Stahl oder Schmiedeeisen von Phosphor zu befreien. Das hierzu dienende Agens ist eine aus gleichen Gewichtstheilen Chlorcalcium und Kochsalz bestehende Mischung, die vor ihrer Anwendung geschmolzen wird. Auf 1 Aequivalent Phosphor nimmt man 8 Aequivalente Salzgemenge.

---

180. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Sitzungsberichte der K. Bayr. Academie der Wissenschaften zu München.

(1874, Heft III.)

Voit. Ueber die Bedeutung der Kohlehydrate in der Nahrung. (Nach Untersuchungen von M. v Pettenkofer und C. Voit.) S. 278.

II. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Heft 3.)

Aug. Vogel. Ueber Wagen und Gewichte. S. 129.

v Gorup-Besanez. Chemische Untersuchung des Bluts bei lienarer Leukämie. S. 135.

Derselbe. Ueber Leucin neben Asparagin in dem frischen Safte der Wickenkeime. S. 141.

Volhard. Ueber einige Derivate des Sulfoharnstoffs. S. 144.

Böttger. Ueber Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten Palladiumbleches. S. 170.

Derselbe. Ueber das Verhalten der Uebermangansäure zu verschiedenen Stoffen, insbesondere zu ätherischen Oelen und Steinkohlenleuchtgas. S. 177.

III. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Heft 6.)

Wills. Ueber einige neue Fabrikationsprocesse von Gas für Beleuchtungszwecke (Forts.) S. 445.

Die fabrikmässige Gewinnung des Bleichkalks und die neuesten Veröffentlichungen darüber. S. 461.

Ueber die Normalmünzplatten der englischen Münze. S. 468.

Wisthoff. Ueber die Fabrikation des Fensterglases. S. 476.

Moucherie. Ueber die Conservation des Holzes durch Kupfervitriol. S. 480.

IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 7.)

Bagnier de la Source. Etude de l'action des hypobromites sur les matières azotées de l'urine. Application au dosage de l'urée et de l'acide urique. S. 290.

Radominski. Sur un phosphate naturel de cérium renfermant du fluor. S. 293.

Oechsner et Pabst. De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone. S. 295.

V. Comptes rendus.

(No. 10. 11.)

Troost et Hautefeuille. Note sur le palladium hydrogéné. S. 686.
Berthelot et Jungfleisch. Recherches sur l'isomérie symétrique et sur les quatre acides tartriques. S. 711.
Berthelot. Sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique.
Troost et Hautefeuille. Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge. S. 748.
Meunier. Nature chimique du sulfure de fer (troïlite) contenu dans les fers météoriques. S. 763.
Radominski. Sur un phosphate de cérium renfermant du fluor. S. 764.

VI. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique.

(No. 3.)

Louis Henry. Recherches sur les combinaisons glycériques. S 274.
Dubois. Recherches sur les camphres (2. note). S. 281.

VII. The American Chemist.

(No. 9.)

Kimball. On aluminous Magnetic Iron ore. S. 321.
Merrick. Improving wines. S. 333.
Leeds. Upon Alizarine as a test. S. 333.
Fordos. Action of aerated water upon lead. S. 334.
Shuttleworth. Restoration of Chloroform which has been injured by age. S. 339.
Bettel. Notes on the determination of Titanic acid in Titaniferous iron ores. S. 340.
Application of Aluminate of Soda in Calico Printing. S. 347.

VIII. Gazzetta chimica Italiana.

(fasc. III.)

E. Paternò. Sulla identità del cimene dalla canfora e dall'essenza di terebentina. S. 118.
Ugo Schiff. Osservazioni intorno al perossido ed all'acido cromico. S. 120.

IX. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1874.

(No. 13—16.)

Fauck, A. Instrument zum Abschneiden von Sicherheitsröhren in Böhrlöchern.
Mehnes Ueber den Siedebetrieb mit Rundpfannen auf der Saline Schönebeck.
Gruner, M. L. Ueber die bei hohen Temperaturen von Roheisen, Schlacken und Stahl absorbirte Wärme.
Mansfelder Kupferschiefer-Schmelzofen (Pilz'scher Rundofen).
Serlo und Stölzel. Bergbau und Hüttenwesen auf der Wiener Weltausstellung
Kinman, Beobachtungen über Pressung der Hohöfengase und Berechnung der für Warmwindapparate und Röstöfen erforderlichen Gasmengen.
Küstel's verbesserter Röstofen für Kupfer-, Silber- und Golderze.
Servier. Ueber das Dämpfen eines Hohofens.
Verhandlungen des bergmännischen Vereins in Freiberg.
Vinton. Apparat zum Messen von Schachttiefen.
Burkart. Berg-, Hütten- und Salzwerksproduction in Grossbrittannien.
Bell. Brennmaterialverbrauch und Fortschritte beim Eisenhüttenwesen in England.
Troost und Hautefeuille. Untersuchungen über siliciumreiches Roheisen.
Referate aus dem Russischen Bergjournal und dem Berggeist.

Besprechungen von Frenzel's mineralogischem Lexicon für das Königreich Sachsen; Bodmer, über das mechanische Puddeln nach Danks.

Notizen. Wirkungsweise der Schachtpumpen. St. Gotthardt-Tunnel. Hirschwald, Umwandlung von verstürzter Holzzimmerung in Braunkohle im Alten Mann der Grube Dorothea bei Clausthal. Siemens, über den Hunt- und Douglas-Process. Méhu, über Wismuth, seine Legirung mit den Alkalimetallen und seine Reinigung. Ausstellung von Vorrichtungen zur ökonomischen Consumtion von Brennmaterial in Manchester. Prosepny, die Blei- und Galmei-Erzlagerstätten. Sprung, Mangan- und Siliciumgehalt des Roheisens zur Stahlbereitung. Firmstone, eine Modification der Coingt'schen Chargirvorrichtung. Hunt, relative atomistische Verhältnisse der Elemente in Holz, Torf und Braunkohle. Swain's Cupolofen. Hart's Zinnerzprobe. Boss' Quecksilberpumpe. Grösste Grube der Welt. Hitzen, welche Arbeiter auszustehen haben. Euveste, Fabrication von phosphorhaltigen Stahlschienen zu Terrenoire. Hämmer auf der Wiener Ausstellung. Hartbleidarstellung. Ferromangan aus Reschitza. Moctaeisenerz in Pennsylvanien eingeführt. Mohr, Bleiglanzanalysen. Von Hochstetter, über den Ural. Bischof, Prüfung der Thone auf Corrodirbarkeit. Troost und Hautefeuille, über die Auflösung der Gase im Roheisen, Stahl und Stabeisen. Völcker, Magneteisenstein als Hüttenprodukt. Hodge's Torfgewinnungsschiff. Janin, Modification der magnetischen Kraft des Stahles durch Härten und Anlassen. Craft's Bestimmung des Eisenoxydes mittelst unterschwefligsauren Natrons. Veränderung des Hüttenwesens bei der Oberungarischen Waldbürgerschaft. Ueber Nickel, seine Production und Verwendung. Lottmann's Torfverkohlungsofen. Mombrey's Nitroglycerin. Bode, Bestimmung des Sauerstoffs in Bleikammergasen. Schwefelantimon mit Wasserglas gemischt. Eisenpresse für Bessemerconverter. Tresca, Hobeln der Metalle. Künstliche Steine.

Berichtigungen:

No. 5. Seite 321, Zeile 3 v. u. lies: „braunen schmierigen" statt: „schwarzen."
- 345, hinter dem ersten Absatz ist einzufügen:

„Wiewohl die Annahme, das bei 45° schmelzende Nitrophenol und seine Analoga gehören der Parareihe nicht an, eine allgemeine ist, so ist diese Annahme durch die obige Zusammenstellung einfach aus den Thatsachen **bewiesen** und zur wirklichen Ortsbestimmung der erste Schritt geschehen. — Ferner ist aber die grosse Anzahl nach der Kekulé'schen Theorie möglicher Constitutionen der hier besprochenen Körper erheblich reducirt und dadurch gleichfalls die wirkliche Constitutionsbestimmung derselben erleichtert. Es sind z. B. die 10 möglichen Constitutionen des bei 70° schmelzenden Chlornitrophenols (No. 14) auf 2 zusammengeschmolzen, die 16 des bei 110° schmelzenden Chlordinitrophenols (No. 30) auf 6, die 16 des bei 125° schmelzenden Dichlornitrophenols (No. 24) auf 8, die 6 des bei 65° schmelzenden Dichlorphenols (No. 11) auf 2 u. s. w."

No. 6. Seite 389, Zeile 10 v. u. ist der Relativsatz: „welche . . . wird" zu streichen.
- 414, - 8 v. u. lies: „180°" statt: „150°."
- 414, - 2 u. 3 v. u. lies: O_2 32, Cl_2 71 statt: Cl_2 71, O_2 32.

Nächste Sitzung: Montag, 27. April.

Sitzung vom 27. April 1874.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Dr. Dulk, Assistent am Laboratorium der geologischen Landesanstalt, Marienstr. 11;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Lagermark, } Professoren an der Universität
Dr. N. Beketoff, } Charkow,
Scherbatoff, Rittergutsbesitzer in Charkow (Universität),
Rudolph Hinrichsen, } Chemiker i. d. Ferrein'schen
Eduard Keussler, } chem. Fabrik in Moskau,
John Fenwick Allen, Sutton Copper-works bei St. Helens, Lancashire,
S. R. Paykull in Stockholm (Jordbornings-bolaeget),
A. Sumbatoff (aus Tiflis) in Zürich (Polytechnicum),
Dr. Alfons Neugebauer, Chemiker, Grottkau in Schlesien,
Dr. C. Pauly, Assistent am chemischen Laboratorium des Collegium Carolinum in Braunschweig.

Der Präsident begrüsst die auswärtigen Mitglieder Hrn. Prof. Filippuzzi aus Padua und Hrn. Prof. Gräbe aus Königsberg, sowie Hrn. Belon de Ballu aus Odessa, welche, der Letztere als Gast, der Sitzung beiwohnen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

L. Lenz: Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Iglau 1873.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 172. Heft 1.
Journal für practische Chemie. Heft 1—5.
Chemisches Centralblatt. No. 15, 16.
Monatsbericht der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Februar 1874.
Archiv der Pharmacie. Februar 1874.

Deutsche Industriezeitung. No. 16.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 6.
Mittheilungen der naturforsch. Gesellsch. Bern. No. 812—827 (1873).
Revue scientifique. No. 42, 43.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 14, 15.
Bullétin de la Société chimique de Paris. No. 8.
Moniteur scientifique. Mars, Avril 1874.
Archives des sciences phys. et nat. No. 194. (*Mars* 1874.)
Journal of the Chemical society. March 1874.

Von der Buchhandlung:
Polytechnisches Journal von Dingler. 212. Heft 1.

Mittheilungen.

181. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCIV; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Unter den zahlreichen Glucosiden, welche im Verlauf des Lebensprocesses der verschiedensten Pflanzen gebildet werden, ist eines der Aufmerksamkeit der Chemiker und Pflanzenphysiologen lange Zeit entgangen, obgleich es sich in sehr wahrnehmbarer Menge in einer weit verbreiteten Pflanzenfamilie findet; es ist dies das Glucosid der Coniferen, das Coniferin. Dasselbe wurde zuerst von Th. Hartig[1]) in dem Cambialsafte von *Larix europaea* aufgefunden worden und erhielt nach dieser Pflanze damals den Namen Laricin. Später wurde die nämliche Substanz in dem Cambialsafte aller Zapfenbäume beobachtet und Abietin genannt und schliesslich zeigte es sich, dass alle Nadelhölzer denselben Körper enthalten, wesshalb W. Kubel[2]), der ihn zuerst chemisch untersuchte, den Namen Abietin im Einverständniss mit Th. Hartig in Coniferin abänderte.

Kubel stellte das Coniferin zuerst in chemisch reinem Zustande dar und characterisirte dasselbe als Glucosid. Er spaltete daraus durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker ab, erhielt aber als zweites Product nur eine harzige Substanz, welche in keinen für die Analyse passenden Zustand gebracht werden konnte. Als eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Coniferins betonte Kubel das Auftreten eines eigenthümlichen Vanillegeruches beim Kochen dieser Substanz mit verdünnten Säuren.

Bereits vor mehreren Jahren haben wir die von Kubel nicht weiter fortgesetzte chemische Untersuchung des Coniferins gemein-

[1]) Hartig, Jahrbuch für Förster 1861, Bd. I (Pflanzenphysiologie), 268.
[2]) Kubel, Journ. f. pr. Chemie XCVII, 243; Zeitschr. f. Chemie 1866, 389.

schaftlich wieder aufgenommen und sind in unseren Bestrebungen von Hrn. Kubel dadurch, dass derselbe uns das von ihm gesammelte Material für unsere Versuche bereitwillig zur Verfügung stellte, zunächst wesentlich unterstützt worden. Schon damals konnten wir nachweisen, dass bei Einwirkung von Emulsin auf Coniferin ausser Traubenzucker ein gut krystallisirendes Spaltungsproduct erhalten werde; alle Versuche jedoch, den letzteren Körper näher zu characterisiren, scheiterten an der geringen Menge, welche wir von demselben erhalten hatten und vorläufig überhaupt erhalten konnten. Wohl aber hatten die gemachten Erfahrungen uns zu der Erkenntniss geführt, dass wir nur bei Inangriffnahme einer grösseren Menge von Coniferin darauf rechnen durften, die chemische Natur desselben vollständig aufzuklären.

Es gelang uns, im Frühjahr und Sommer 1873 etwa 2½ Kilo dieser Substanz in fast reinem Zustande zu gewinnen, wodurch wir in den Stand gesetzt waren, die Versuche anzustellen, deren Resultate wir die Ehre haben, heute der Gesellschaft vorzulegen.

Hr. Prof. A. W. Hofmann hat an unserer Arbeit den lebhaftesten Antheil nehmen wollen und sind wir demselben für die uns gewährte Unterstützung zu höchstem Danke verpflichtet.

Coniferin.

Die Darstellung des Coniferins geschieht in folgender Weise:

Zur Zeit der Holzbildung, im Frühjahr und im Anfang des Sommers, werden frisch gefällte Stämme von Nadelhölzern, z. B. von *Abies excelsa* und *pectinata*, von *Pinus Strobus* und *Cembra*, von *Larix europaea* u. s. w., in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Darauf sammelt man den Cambialsaft durch Abschaben vermittelst eines scharfen Instrumentes, practisch eines Glasscherbens, in einem untergestellten Gefässe, befreit den gewonnenen Saft durch Aufkochen und Filtriren von dem darin gelösten Eiweiss und dampft das Filtrat auf etwa ein Fünftel seines ursprünglichen Volums ein. Die aus der concentrirten Flüssigkeit nach kurzer Zeit anschiessenden, noch braun gefärbten Krystalle werden durch Abpressen von dem anhaftenden, eine eigenthümliche Zuckerart, Pinit, enthaltenden Syrup möglichst getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Anwendung von Thierkohle bei der letzten Operation beschleunigt die Entfärbung.

Die verunreinigenden Substanzen lassen sich zum grösseren Theil auch dadurch fortschaffen, dass man die braun gefärbten heissen Coniferinlösungen mit geringen Mengen von Bleiacetat und Ammoniak versetzt; harzartige Körper und färbende Materien werden dadurch gefällt, während Coniferin in Lösung bleibt. Etwa überschüssig hinzu-

gesetztes Bleiacetat kann durch Einleiten von Kohlensäure als unlösliches Bleicarbonat leicht entfernt werden.

Das Coniferin ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt es beim Erkalten in atlasglänzenden, weissen, scharf zugespitzten, oft sternförmig oder rosettenartig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 185° C. (uncorr.) liegt.

Die weissen, durchscheinenden Krystalle verlieren bei längerem Liegen an der Luft ihren Glanz und nehmen gleichzeitig an Gewicht ab. Die Gewichtsabnahme rührt von verflüchtigtem Krystallwasser her, welches schneller und vollständig bei 100° C. ausgetrieben wird.

Die wässerige Lösung des Coniferins hat einen schwach bitteren Geschmack und dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach links. Fehling'sche Lösung wird dadurch selbst nach anhaltendem Kochen nicht reducirt. Verdünnte Säuren bewirken in der Kälte keine Veränderung, erhitzt man aber wässerige Coniferinlösungen mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich ein weisses, beim Trocknen meist gelb oder rothgelb werdendes Harz ab und in Lösung befindet sich Traubenzucker.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Coniferin zunächst dunkelviolett gefärbt und geht darauf mit rother Farbe in Lösung; aus letzterer scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein indigblaues Harz ab. Versetzt man eine wässerige Lösung von Coniferin nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt zunächst, sobald die Temperatur steigt, Ausscheidung des schon erwähnten weissen Harzes ein, später erscheint die Flüssigkeit trübe violett und endlich bei dem Hinzufügen von noch mehr Schwefelsäure resultirt, wie oben, eine klare, tiefrothe Lösung.

Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, nimmt Coniferin nach kurzer Zeit, im Sonnenlichte fast augenblicklich, eine intensiv blaue Farbe an. Auf diesem Verhalten beruht die schon seit langer Zeit zum Nachweis von Phenol angewandte Fichtenholzreaction. Man bringt dabei bekanntlich eine geringe Menge der auf Phenol zu prüfenden Flüssigkeit zusammen mit concentrirter Salzsäure auf einen Fichtenspan und schliesst aus einer eventuell eintretenden Blaufärbung auf Phenol. Die in dem Fichtenholze, altem wie frischem, vorkommenden geringen Spuren von Coniferin verursachen die Färbung.

Die beiden zuletzt angeführten Reactionen sind bereits von Hartig und Kubel zur Auffindung von Coniferin in den verschiedenen Nadelhölzern benutzt worden und ist namentlich die letztere durch grosse Schärfe ausgezeichnet.

Kubel wies nach, dass Coniferin ein stickstofffreier Körper sei, eine Beobachtung, welche durch unsere Versuche vollständig bestätigt

wird. Kubel musste jedoch, da er ausser Traubenzucker bestimmte Umwandlungs- oder Zersetzungsproducte des Coniferins nicht dargestellt hatte, von der Aufstellung einer definitiven Formel für dasselbe Abstand nehmen; aus den gemachten Analysen folgerte er als Ausdruck der gegenseitigen Mengenverhältnisse seiner Elementarbestandtheile, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sowie des Krystallwassers die Formel:

$$C_{24} H_{32} O_{12} + 3 aq.$$

Der Kohlenstoff, Wasserstoff und das Krystallwasser sind in dem reinen Coniferin auch neuerdings wiederholt bestimmt worden und lässt sich die Gesammtheit der von Kubel und uns erhaltenen Resultate am einfachsten in der Formel

$$C_{16} H_{22} O_8 + 2 aq$$

ausdrücken, welche sich von der $\frac{2}{3}$fachen Kubel'schen Formel nur durch den Mehrgehalt von $\frac{2}{3}$ At. Wasserstoff unterscheidet und, wie im Folgenden gezeigt werden soll, in der That allen Zersetzungen des Coniferins Rechnung trägt, daher als Molecularformel desselben aufzufassen ist.

Spaltungsproduct des Coniferins.

Für die Feststellung der chemischen Constitution des Coniferins kam zunächst Alles darauf an, das oder die Producte näher zu characterisiren, welche dieses Glucosid bei Vermeidung tiefer gehender Zersetzungen, bei der einfachen Abspaltung von Traubenzucker liefert.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure bewirken allerdings, wie schon bemerkt, in der Wärme ein Zerfallen des Coniferinmoleculs und geben auch zur Bildung von Traubenzucker Veranlassung, allein als anderweitiges Zersetzungsproduct haben wir, ebenso wie Kubel, nur einen harzartigen Körper erhalten, dessen Eigenschaften nicht so ausgeprägte waren, um ihn ohne Weiteres als chemisches Individuum ansprechen zu können. Mit gewünschtem Erfolge haben wir dagegen Emulsin als Spaltungsmittel angewandt. Der Versuch wird in diesem Falle zweckmässig in folgender Weise angestellt:

Man übergiesst reines Coniferin mit der zehnfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, fügt eine kleine Quantität Emulsin (auf 50 Gr. Coniferin 0.2—0.3 Gr. trocknen, nach den Vorschriften von Bull[1]) und Ortloff[2]) dargestellten Emulsins) hinzu und überlässt das Ganze bei einer Temperatur, welche, soll die Zersetzung rasch verlaufen, nur wischen 25 und 36° C. schwanken darf, längere Zeit sich selbst.

Die Einwirkung erfolgt sofort und schon nach wenigen Stunden lässt sich in der Flüssigkeit mittelst Fehling'scher Lösung Trauben-

[1]) Bull, Ann. Chem. Pharm. LXIX, 145.
[2]) Ortloff, Archiv Pharm. (2) XLV, 24, 129.

zucker deutlich nachweisen. Die nicht gelösten Coniferinkrystalle verschwinden nach und nach und an ihrer Stelle scheiden sich am Boden des Gefässes weisse, krystallinische Flocken ab, welche von dem Coniferin besonders durch ihre Löslichkeit in Aether unterschieden werden. Die Menge der letzteren mehrt sich zusehends und nach Ablauf von 6—8 Tagen, zu welchem Zeitpunkte der Gährungsprocess gewöhnlich sein Ende erreicht hat, ist der ganze untere Theil des Gefässes mit einer dichten, weissen, flockig krystallinischen Masse erfüllt, über welcher eine klare, wenig gefärbte Flüssigkeit steht.

Man schüttelt die Flüssigkeit sammt dem darin enthaltenen Niederschlage direct mit Aether und setzt das Schütteln mit neuen Mengen von Aether bis zur Erschöpfung, d. h. so lange als derselbe noch Substanz aufnimmt, fort. Die weisse Ausscheidung ist danach fast vollständig verschwunden, weil in den Aether übergegangen. Man trennt die wässrige von der ätherischen Schicht durch einen Scheidetrichter und destillirt den Aether zur Gewinnung des darin gelösten Körpers auf dem Wasserbade ab. Führt man die letztere Operation nicht vollständig zu Ende und überlässt man den Rest des Aethers der freiwilligen Verdunstung, so erhält man gewöhnlich direct einen Rückstand von wohlausgebildeten, weissen, prismatischen Krystallen; im anderen Falle bleibt ein klares Oel zurück, welches in einer Kältemischung nach kurzer Zeit ebenfalls zu den soeben beschriebenen Krystallen erstarrt. Dieselben werden zwischen Fliesspapier abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

In der wässrigen mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit ist das hinzugefügte Emulsin enthalten. Dasselbe wird durch Aufkochen coagulirt und kann durch Filtriren dann leicht entfernt werden. Das Filtrat gesteht bei dem Eindampfen zu einem klaren Syrup von Traubenzucker, in welchem sich eventuell Spuren von unzersetztem Coniferin befinden. Anderweitige Verbindungen konnten darin nicht nachgewiesen werden.

Traubenzucker und die in Aether lösliche Substanz, welche im Folgenden vorläufig als Spaltungsproduct bezeichnet werden soll, sind danach die einzigen Verbindungen, welche bei dem Zerfallen des Coniferins unter der Einwirkung von Emulsin gebildet werden.

Das chemisch reine Spaltungsproduct schmilzt bei 73—74° C., ist leicht löslich in Aether, etwas weniger löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Nach wiederholt damit angestellten Elementaranalysen ist es nach der Formel $C_{10} H_{12} O_3$ zusammengesetzt und entsteht daher aus dem Coniferin nach der Gleichung:

$$C_{16} H_{22} O_8 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6 + C_{10} H_{12} O_3.$$

Versetzt man die Lösung des Spaltungsproductes in Wasser oder verdünntem Weingeist mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefel-

säure, so scheidet sich ein weisser, flockiger, amorpher Niederschlag ab, welcher durch Auflösen in starkem Weingeist und Wiederfällen mit Wasser leicht von anhaftender Säure befreit werden kann. Der auf diese Weise erhaltene Körper unterscheidet sich von dem Spaltungsproducte, aus welchem er entstanden ist, vornehmlich durch geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether; er hat bisher nicht krystallisirt erhalten werden können. Bei 100° C. getrocknet, stellt er ein weisses, leicht gelb oder gelbroth werdendes Pulver vor, welches nach Art der Harze zwischen 150—160° C. erweicht, ohne bei dieser oder einer höheren Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen.

Die Substanz hat nach den davon gemachten Analysen dieselbe procentige Zusammensetzung wie das Spaltungsproduct, ist voraussichtlich durch Polymerisation aus letzterem entstanden und soll im Folgenden amorphes Spaltungsproduct genannt werden.

Das krystallisirte Spaltungsproduct ist in Natronlauge löslich, verdünnte Säuren fällen aus der alkalischen Lösung selbst bei dem vorsichtigsten Neutralisiren nicht die unveränderte, sondern die amorphe Verbindung, welche von überschüssigem Alkali leicht wieder aufgenommen wird,

Sowohl das krystallisirte, als auch das amorphe Spaltungsproduct werden durch concentrirte Schwefelsäure zunächst roth gefärbt und darauf mit rother Farbe gelöst, sie verhalten sich in dieser Beziehung dem Coniferin sehr ähnlich, nur die für letzteres beschriebenen violetten Farbentöne treten bei der obigen Reaction nicht auf.

Das amorphe Spaltungsproduct ist seinen Eigenschaften nach vollständig identisch mit der durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure aus Coniferin darstellbaren harzartigen Verbindung; die Spaltung des Coniferins unter der Einwirkung des Emulsins oder der ebengenannten Agentien verläuft daher zunächst in ganz analoger Weise, nur wird das gebildete Product im zweiten Falle durch die vorhandene freie Säure sofort polymerisirt.

Vanillin.

Das krystallisirte Spaltungsproduct, welches in reinem Zustande und frisch dargestellt, vollständig geruchlos ist, nimmt nach einiger Zeit einen schwachen, aber characteristischen Vanillegeruch an. Derselbe Geruch tritt auf, wenn man das krystallisirte oder das auf die eine oder andere Weise erhaltene amorphe Spaltungsproduct, also auch Coniferin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und wird noch deutlicher, wenn man an Stelle der Schwefelsäure ein Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure anwendet.

Der Geruch rührt danach von einem Körper her, welcher aus dem Spaltungsproduct entsteht und daher in bestimmten und einfachen

Beziehungen zu demselben stehen muss. Wir haben uns daher zunächst bemüht, die riechende Substanz darzustellen, indem wir als Ausgangspunkt das reine krystallisirte Spaltungsproduct wählten.

Wenn man fein gepulverte Krystalle des letzteren Körpers mit Wasser anreibt, Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure hinzufügt und das Ganze destillirt, so erhält man in den ersten Augenblicken ein stark nach Aethylaldehyd riechendes Destillat, in welchem die Gegenwart dieser Verbindung auch durch die Silber-Ammoniak- und Kaliumhydrosulfitreaction angezeigt wird. Die späteren Antheile des Destillats zeigen die genannten Reactionen nicht mehr; sie reagiren stark sauer und riechen deutlich nach Vanille. Aether nimmt daraus eine in schönen weissen, meist sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Substanz auf, welche in hohem Grade den characteristischen Geruch und Geschmack der Vanille besitzt.

Die Ausbeute ist, wenn man auf die angegebene Weise verfährt, allerdings nur gering, weil das krystallisirende Spaltungsproduct unter der Einwirkung der Schwefelsäure rasch verharzt und alsdann nur langsam und unvollständig von dem Oxydationsgemische angegriffen wird. Leichter und vortheilhafter ist die riechende Substanz direct aus dem Coniferin darzustellen.

Man lässt zu diesem Zwecke eine wässrige Coniferinlösung langsam in ein erwärmtes Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure fliessen und erhitzt das Ganze mehrere Stunden lang in einem Kolben mit Rückflusskühler. Die erkaltete Flüssigkeit wird durch Filtriren von geringen Mengen etwa ausgeschiedenen Harzes getrennt und danach direct mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterlässt beim Abdestilliren oder Verdunsten ein gelbes Oel, welches nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung einer geringen Menge Thierkohle werden auch hier die bereits beschriebenen prachtvollen Krystalle der nach Vanille riechenden und schmeckenden Verbindung gewonnen.

Dieselben schmelzen in reinem Zustande bei 80—81° C. (uncorr.) sind leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser.

Aus den von der reinen Substanz gemachten Analysen erhellt unzweifelhaft, dass dieselbe nach der Formel

$$C_8 H_8 O_3$$

zusammengesetzt ist.

Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, reagirt in ihren Lösungen stark sauer und giebt mit Basen wohl charakterisirte Salze.

Natriumsalz. Wenn man den Körper in verdünnter Natronlauge auflöst und concentrirte Natronlauge hinzufügt, so krystallisirt das in

letzterer schwerlösliche Natriumsalz desselben aus. Dieses kann durch Filtriren und Abpressen zwischen Leinen von überschüssigem Natriumhydrat fast vollständig befreit werden, wonach man es zweckmässig in einer Atmosphäre von Kohlensäure kurze Zeit sich selbst überlässt, damit die letzten Spuren anhaftenden Natriumhydrats in Natriumcarbonat übergeführt werden. Kocht man die trockene Masse hierauf mit Alkohol aus, so resultiren beim Erkalten der weingeistigen Lösung schön gelbe Nadeln des reinen Natriumsalzes.

Bariumsalz. Aus der concentrirten wässrigen Lösung der Verbindung scheidet sich beim Versetzen derselben mit Bariumchlorid und Ammoniak das Bariumsalz als weisses Pulver ab.

Magnesiumsalz. Digerirt man den frisch gefällten Bariumniederschlag mit einer concentrirten Lösung von Magnesiumsulfat und von filtrirt man dem gebildeten Bariumsulfat noch heiss ab, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten wohl ausgebildete Krystalle des Magnesiumsalzes absetzen.

Zinksalz. Auf gleiche Weise kann aus dem Bariumsalze durch Umsetzung mit Zinksulfat das Zinksalz als krystallinisches Pulver gewonnen werden.

Bleisalz. Bei dem Schütteln einer wässrigen Lösung der Substanz mit einer concentrirten Lösung von Bleiacetat wird ein weisser Niederschlag gebildet. Derselbe ist löslich in heissem Wasser; aus der heissen Lösung krystallisirt beim Erkalten das Bleisalz in Schuppen aus.

Silbersalz. Versetzt man eine wässerige Lösung der Verbindung in der Kälte mit einigen Tropfen Ammoniak und fügt man darauf Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das Silbersalz als weisser, körniger, an der Luft und bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit rasch schwarz werdender Niederschlag ab. Schnelles Arbeiten und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung sind nothwendig, wenn man ein reines Salz gewinnen will; im anderen Falle tritt sofort Zersetzung und Reduction von Silber ein.

Die von den verschiedenen Salzen gemachten Analysen führten zu dem Resultate, dass dieselben sämmtlich nach der Formel

$$C_8 H_7 RO_3$$

zusammengesetzt sind, wobei R ein Aequivalent Metall bezeichnet.

Bromsubstitutionsproduct Wenn man die Substanz in wenig Alkohol löst und Bromdampf auf die concentrirte alkoholische Lösung bläst, so scheiden sich sofort gelbliche Krystallblättchen einer Bromverbindung ab. Dieselbe kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht im reinen Zustande gewonnen werden, schmilzt dann bei 160—161° C. (uncorr.) und besitzt nach der davon gemachten Brombestimmung die Zusammensetzung $C_8 H_7 Br O_3$.

Jodsubstitutionsproduct. Ein analog zusammengesetztes Jodsubstitutionsproduct von der Formel $C_8H_7IO_3$ entsteht, wenn man eine bei 15—20° C. gesättigte wässrige Lösung der Verbindung mit dem gleichen Volum einer alkoholischen Jodlösung versetzt, welche etwa 3 Gewichtstheile Jod in 100 Gewichtstheilen Alkohol enthält, und das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die durch Jod hervorgerufene rothe Farbe der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisiren gelbe bis gelbrothe Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren fast vollständig entfärbt werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 174° C. Die bereits angeführte Zusammensetzung ist durch eine von der reinen Verbindung gemachte Jodbestimmung bestätigt worden.

Die im Vorstehenden beschriebene, durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder von Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf Coniferin oder dessen Spaltungsproduct darstellbare wohlriechende Substanz ist durch ihre Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten als eine längst bekannte, bisher allerdings nur durch den Lebensprocess einer einzigen Pflanze erzeugte Verbindung characterisirt, sie ist identisch mit einem in den Vanilleschoten vorkommenden Körper, dem Vanillin, welchem die letzteren ausschliesslich ihr angenehmes Aroma verdanken.

Durch einen nach den verschiedensten Richtungen hin angestellten chemischen Vergleich beider Substanzen ist diese Identität unzweifelhaft nachgewiesen worden.

Natürliches Vanillin. Das die Vanilleschoten durchtränkende Vanillin scheidet sich zum Theil an der Aussenfläche derselben in Gestalt von glänzenden weissen Nadeln ab und ist durch mechanisches Abtrennen des krystallinischen Ueberzuges verhältnissmässig leicht, wenn auch immer nur in sehr kleiner Menge zu gewinnen. Die Substanz ist verschiedene Male [1]) Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Die letzteren haben jedoch lange Zeit zu keinem bestimmten Resultate geführt, weil es nicht gelang, entweder das Vanillin in chemisch reinem Zustande darzustellen oder genügende Quantitäten desselben für die erforderlichen Versuche herbeizuschaffen.

Die Formel, der Schmelzpunkt, die äusseren Eigenschaften, sowie das chemische Verhalten dieses Körpers in Bezug auf Bildung von Salzen, von Brom- und Jodsubstitutionsproducten sind erst in neuerer Zeit von Carles [2]) definitiv festgestellt worden.

Die von diesem Forscher ermittelten Thatsachen stimmen vollständig mit denen überein, welche wir bei der Untersuchung des aus

---

[1]) Vée, Journ. pharm. chim. 3. série, t. XXXIV, p. 412. — Gobley, ibid. 404. — Stockebey, Zeitschrift für Chemie 1865. 467. u. s. f.

[2]) Carles, Bullet. de la soc. chim. 1872, S. 12.

Coniferin dargestellten Vanillins beobachtet und bereits ausführlich beschrieben haben; sie werden ferner gestützt durch Resultate, welche Hr. A. W. Hofmann bei einer Untersuchung des natürlichen Vanillins schon vor einiger Zeit erhalten hat. Letztere sind in Folge der inzwischen erschienenen Arbeit von Carles nicht veröffentlicht worden; der Verfasser hat uns dieselben für unsere Zwecke freundlich überlassen wollen.

Hrn. Carles ist es nicht gelungen, die chemischen Beziehungen des Vanillins zu anderen bekannten Kohlenstoffverbindungen aufzuklären und haben wir daher alsbald nach dieser Richtung hin neue Versuche angestellt. Letztere waren für uns von um so grösserer Wichtigkeit, weil wir hoffen durften, auf diesem Wege auch über die chemische Natur des Coniferins wichtige Aufschlüsse zu erlangen.

Protocatechusäure.

Wenn man Vanillin in kleinen Portionen und unter Umrühren in schmelzendes, mit wenig Wasser versetztes Kaliumhydrat einträgt und das Erhitzen vorsichtig bis zum Aufhören der dabei eintretenden Wasserstoffentwickelung fortsetzt, so resultirt nach dem Erkalten eine wenig braun gefärbte Masse, welche sich in Wasser unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge Kohle auflöst. Die mit Schwefelsäure angesäuerte und filtrirte Flüssigkeit giebt an Aether eine stark sauer reagirende Verbindung ab, welche bei dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers als braune Krystallmasse zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle erhält man daraus eine in schönen weissen Nadeln oder rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz. Dieselbe ist eine starke Säure und giebt mit Basen wohl characterisirte Salze. Das Bleisalz derselben ist durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und wird mit Vortheil dargestellt, um die Substanz aus verunreinigten Lösungen in reinerem Zustande abzuscheiden. Um aus dem Bleisalz die Säure wieder darzustellen, vertheilt man dasselbe in wenig heissem Wasser und scheidet das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelblei ab. Die heiss von demselben abfiltrirte, fast farblose Lösung liefert nach dem Eindampfen und Erkalten weisse Nadeln der reinen Verbindung.

Die Krystalle verwitterten bei höherer Temperatur durch Verlust von Krystallwasser, welches bei 100° C. vollständig ausgetrieben wird.

Die bei der eben bezeichneten Temperatur getrocknete Säure schmilzt bei 197—198° C. (uncorr.) und ist nach den damit angestellten Elementaranalysen nach der Formel:

$$C_7 H_6 O_4$$

zusammengesetzt.

Die durch sorgfältiges Abpressen zwischen Fliesspapier von hygroskopischem Wasser befreiten Krystalle, enthalten nach unseren Wasserbestimmungen 1 Molecul Krystallwasser, so dass die Zusammensetzung derselben durch die Formel $C_7 H_6 O_4 + 1 Aq$ ausgedrückt wird.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt; die grüne Farbe der Flüssigkeit geht bei allmählichem Zusatz sehr verdünnter Soda- oder Ammoniaklösung zuerst in eine schön blaue, dann durch violett in eine rothe Farbe über; bei Zusatz concentrirter Lösungen derselben Agentien resultiren sofort rothe Flüssigkeiten.

Reine Eisenoxydulsalze bewirken in der Lösung der Säure keine Veränderung. Silbersalze werden dadurch bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, sofort aber nach dem Hinzufügen einer geringen Menge Ammoniak reducirt.

Durch die Schmelzpunktsbestimmung, die Analyse und durch die angeführten Reactionen wird die Säure mit grösster Sicherheit als Protocatechusäure charakterisirt.

Genau in derselben Weise wie aus Vanillin kann Protocatechusäure auch aus dem Spaltungsproducte und endlich direct aus Coniferin erhalten werden.

Brenzcatechin.

Die aus Coniferin, Vanillin u. s. w. dargestellte Protocatechusäure liefert bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure reines Brenzcatechin, welches durch die characteristische Eisenchloridreaction, sowie durch den Schmelzpunkt (bei 112° C.) unzweifelhaft als solches erkannt wurde. Es ist dies ein neuer Beweis, dass die von uns erhaltene Säure absolut identisch mit der bekannten, zuerst von Strecker aus Piperinsäure dargestellten Protocatechusäure ist.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht unterlassen, auf einen Unterschied hinzuweisen, welcher zwischen den Eisenchloridreactionen der Protocatechusäure und des Brenzcatechins besteht. Eine wässrige Lösung von Protocatechusäure wird durch Eisenchlorid nur dunkelgrün gefärbt, während wässrige Lösungen von Brenzcatechin mit demselben Reagens einen tief grünen Niederschlag geben. Auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak resultirt im ersten Falle eine klare rothe im zweiten eine trübe violette Flüssigkeit.

Brenzcatechin ist von der Protocatechusäure äusserlich ferner dadurch unterschieden, dass seine wässrige Lösung auch in der Kälte Silbernitrat sofort reducirt.

Brenzcatechin wird, wie aus der Protocatechusäure, so auch als Hauptproduct bei der trockenen Destillation des Vanillins, des Coniferins und des Spaltungsproductes des letzteren erhalten.

Chemische Constitution und gegenseitige Beziehungen der aus Coniferin darstellbaren Verbindungen.

Das Coniferinmolecul liefert, wie aus den angeführten Thatsachen hervorgeht, bei allmählichem Abbau die folgende Reihe einfacher, wohl characterisirter chemischer Körper:

Coniferin	$C_{16}H_{22}O_8$	
Spaltungsproduct	$C_{10}H_{12}O_3$	Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$
Vanillin	$C_8H_8O_3$	
Protocatechusäure	$C_7H_6O_4$	
Brenzcatechin	$C_6H_6O_2$	

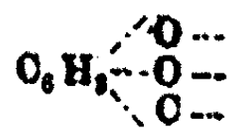
und sind dabei die unteren Glieder der links aufgeführten Kette von Verbindungen stets aus allen höheren Gliedern darstellbar.

Brenzcatechin und Protocatechusäure. Das Brenzcatechin, ein dihydroxylirtes Benzol, und die Protocatechusäure, eine dihydroxylirte Phenylmonocarbonsäure sind seit langer Zeit genau erforschte Verbindungen, bei denen selbst über die Stellung der Hydroxylgruppen zueinander und dieser zu der Carboxylgruppe kaum ein Zweifel obwalten kann. Es bleibt danach nur noch übrig, die Beziehungen der Protocatechusäure zu dem Vanillin und dem Spaltungsproducte des Coniferins näher festzustellen.

Chemische Constitution des Vanillins. Durch die Bildung von Protocatechusäure aus Vanillin ist nachgewiesen, dass letzteres in die Reihe der aromatischen Verbindungen gehört und dass es von einem Benzolmolecul abgeleitet werden muss, welches die durch die folgende Formel ausgedrückten Angriffspunkte bietet:

$$C_6H_3\begin{matrix}O\text{---}\\O\text{---}\\C\text{---}\end{matrix}$$

Eine Verbindung aber, welche nach der Bruttoformel $C_8H_8O_3$ zusammengesetzt ist, und welche zugleich den eben bezeichneten Anforderungen genügen soll, kann keine Carboxylgruppe enthalten, mithin auch keine wirkliche Säure sein. Da dieselbe mit Basen nichtsdestoweniger Salze bildet, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass sie eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff bekanntlich genau wie der der Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt werden kann. Die Thatsache, dass Vanillin nur einatomige Salze liefert, macht es wahrscheinlich, dass dabei die freie Affinität des zweiten direct an einem Kohlenstoffatom des Benzolrestes haftenden Sauerstoffatoms nicht durch ein von Metallen leicht vertretbares Wasserstoffatom sondern durch einen unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht sofort ersetzbaren Kohlenwasserstoffrest gesättigt ist. Letzterer müsste, da die Bruttoformel des Vanillins $C_8H_8O_3$ und dessen Beziehungen zu dem Protocatechusäurereste



feststehen, ein Methylrest CH_3 sein. Die chemische Constitution des Vanillins würde in diesem Falle durch die Formel.

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OH\\COH\end{matrix}$$

wiedergegeben werden, dasselbe wurde hiernach der primäre Methyläther des Protocatechusäurealdehyds sein.

Wenn die Voraussetzungen, welche die obige Constitutionsformel rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss rauchende Jodwasserstoffsäure aus Vanillin bei höherer Temperatur Jodmethyl abspalten. Diese Abspaltung ist bereits von Carles constatirt und auch von uns beobachtet werden. Als zweites Product sollte bei einer derartigen Zersetzung Protocatechusäurealdehyd entstehen.

Leider ist die Einwirkung der rauchenden Jodwasserstoffsäure bei 100—130° C. in zugeschmolzenen Röhren, unter welchen Bedingungen erst die Bildung von Jodmethyl aus Vanillin erfolgt, eine zu energische; man erhält dabei als zweites Product nur einen amorphen, jodhaltigen, schwarzen Körper, welcher durch weiter gegangene Umbildungen entstanden ist.

Der Process verläuft dagegen in erwünschter Weise, wenn man an Stelle der rauchenden Jodwasserstoffsäure verdünnte Salzsäure anwendet. Digerirt man Vanillin mit derselben längere Zeit bei 180 bis 200° C. in zugeschmolzenen Röhren, so entweicht beim Oeffnen der letzteren ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chlormethyl) und die saure Flüssigkeit, aus welcher sich meist nur eine sehr geringe Menge eines verharzten Productes abgeschieden hat, giebt an Aether eine krystallisirbare Substanz ab, welche alle Eigenschaften des von R. Fittig und T. Remsen[1]) aus Dichlorpiperonylchlorid und Piperonal dargestellten Protocatechusäurealdehyds besitzt. Die Aldehydnatur des Vanillins, auf welche man auch aus seinem Verhalten gegen Silberlösung schliessen durfte, wird durch diesen Versuch festgestellt.

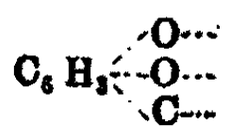
Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Vanillin wird acetylirtes Vanillin: $C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_3O\\COH\end{matrix}$ gebildet; Benzoylchlorid giebt unter gleichen Verhältnissen zur Entstehung eines benzoylirten Va-

[1]) Fittig und Remsen, Zeit. f. Chem. 1870, 97, 437; Ann. Chem. Pharm. CLIX, 129; Zeit. f. Chemie. 1871, 289.

nillins von der Formel $C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\COH\end{matrix}O$ Veranlassung. Beide Körper konnten bislang nicht von Spuren anhaftenden Vanillins getrennt werden; die von den fast reinen Producten gemachten Elementaranalysen lassen trotzdem keinen Zweifel obwalten, dass dieselben durch die Substitution von nur einer Acetyl- resp. Benzoylgruppe an die Stelle von Wasserstoff entstanden sind.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt mit grösster Sicherheit, dass durch die aus früheren Betrachtungen gefolgerte Constitutionsformel des Vanillins seine thatsächliche Zusammensetzung ausgedrückt wird; dasselbe ist dadurch als primärer Methyläther des Protocatechusäurealdehyds charakterisirt.

Chemische Constitution des Spaltungsproductes. Das Spaltungsproduct muss, da es beim Schmelzen mit Kalihydrat, Protocatechusäure liefert, ebenfalls von einem Protocatechusäurerest



abgeleitet werden. Die Bruttoformel desselben $C_{10}H_{12}O_3$ unterscheidet sich von der des Vanillins $C_8H_8O_3$ durch einen Mehrgehalt von C_2H_4. Die Substanz bildet mit Basen keine Salze, giebt weder mit Essigsäureanhydrid acetylirte, noch mit Benzoylchlorid benzoylirte Producte, was der Fall sein müsste, wenn sie eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthielte.

Die Gesammtheit dieser Thatsachen machte es wahrscheinlich, dass das Spaltungsproduct der Methyläthyläther des Protocatechusäurealdehyds oder der durch Vertretung von Wasserstoff in der Hydroxylgruppe durch Aethyl entstandene Aethyläther des Vanillins sei,

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\COH\end{matrix}$$

und dass mithin die Bildung von Vanillin aus demselben bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder des oft erwähnten Oxydationsgemisches durch partielle Verseifung erfolge. Das Auftreten von Aethylaldehyd bei der Destillation des Spaltungsproductes mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure steht mit dieser Annahme in Einklang.

Rauchende Jodwasserstoffsäure sollte aus der Substanz in diesem Falle ein Gemisch von Aethyl- und Methyljodid abscheiden, eine Voraussetzung, welche durch den Versuch in erwünschtester Weise bestätigt worden ist.

Durch Digestion des Spaltungsproductes mit rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Glasröhren bei 150—160° C. wurde ein Jodid erhalten, welches zwischen 40 und 72° C. siedete. Der Siede-

punkt des Methyljodids liegt bei 45, der des Aethyljodids bei 72° C. Mehrere von dem Jodide in dem Hofmann'schen Apparat genommene Dampfdichten führten zu Zahlen, welche fast genau in der Mitte zwischen der Dichte des Methyl- und der des Aethyljodids lagen.

Zur weiteren Characteristik der beiden Jodide war es wünschenswerth, sie möglichst von einander zu trennen, und haben wir dabei den folgenden Weg eingeschlagen.

Das Gemisch der Jodide würde mit wässrigem Ammoniak (etwa 15procentigem übergossen), welches, wie Prof. Hofmann gezeigt hat, das Methyljodid viel rascher als Aethyljodid in die entsprechende Ammoniumverbindung überführt, und damit etwa zwei Tage unter zeitweiligem Umschütteln in Berührung gelassen. Die nach Ablauf dieser Zeit zurückgebliebene schwere ölige Flüssigkeit wurde von der darüber stehenden wässrigen Lösung getrennt, getrocknet und destillirt. Das von Neuem der Prüfung im Dampfdichteapparat unterworfene Destillat gab nun eine Zahl, welche nur sehr wenig, um 1—1½ Einheiten (auf Wasserstoff bezogen) hinter der Damdfdichte des Aethyljodids zurückblieb.

Die wässrige ammoniakalische Lösung hinterliess bei dem Abdampfen Krystalle eines tetrasubstituirten Ammoniumjodids, welche durch Erhitzen mit Natronlauge von anhaftenden, niedriger substituirten Ammoniumjodiden getrennt wurden. Die sich aus der alkalischen Flüssigkeit bei dem Eindampfen abscheidende Substanz wurde durch Abpressen möglichst von der Natronlauge befreit und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine von dem so gereinigten Jodide gemachte Jodbestimmung ergab eine Zahl, welche zeigte, dass dasselbe fast ausschliesslich aus Tetramethylammoniumjodid bestand.

Die Trennung der beiden Jodide war somit gelungen und dadurch zugleich der genaueste Nachweis derselben geführt.

Die rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt auch auf das Spaltungsproduct im hohen Grade zerstörend ein, so zwar, dass auch bei dieser Zersetzung nicht, wie dies eigentlich der Fall sein sollte, als zweites Product Protocatechusäurealdehyd erhalten wird. Wohl aber ist es uns wiederholt gelungen, wenn die Abspaltung durch längeres Digeriren bei verhältnissmässig niederer Temperatur (100°) ausgeführt worden war, in den sauren, wässrigen, von den Jodiden durch Destillation befreiten Lösungen Protocatechusäure und Brenzcatechin, die nächsten Umbildungsproducte des Protocatechusäurealdehyds, nachzuweisen.

Die für das Spaltungsproduct früher gefolgerte chemische Constitution ist, wie aus diesen Beobachtungen erhellt, in der That die richtige.

Chemische Constitution des Coniferins. Auf Grund dieses Nachweises dürfen wir aber auch die Aufgabe als gelöst bezeichnen,

welche wir uns bei Beginn unserer Versuche stellten, und welche auf völlige Klarstellung der chemischen Natur des Coniferins abzielte.

Das letztere ist danach ein Glucosid, welches durch Vereinigung der Molecule des Traubenzuckers und des Methyl-Aethyläthers des Protocatechusäurealdehyds unter Austritt von Wasser entstanden ist.

Der enge Zusammenhang, in welchem der Protocatechusäurealdehyd, das Vanillin und das Spaltungsproduct des Coniferins stehen, fordert dazu auf, die Darstellung der letzten beiden Verbindungen rückwärts durch Aufbau aus der ersten zu versuchen; die nahen Beziehungen der Protocatechusäure und ihres Aldehyds zu Kreosol, dem primären Methyläther des Brenzcatechins, zu Anisaldehyd und Anissäure machen es wahrscheinlich, dass die Synthese des Vanillins und des Spaltungsproductes auch auf anderem Wege möglich sein wird.

Versuche in der angedeuteten Richtung behalten wir uns vor und hoffen, der Gesellschaft in Bälde darüber berichten zu können.

In der letzten Zeit hat uns Hr. Paul Meyer bei unseren Arbeiten freundlich unterstützen wollen und unterlassen wir nicht, demselben an dieser Stelle für die uns geleistete Hülfe unseren verbindlichen Dank zu sagen.

---

182. A. Oppenheim und S. Pfaff: Ueber Quecksilberamide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Quecksilberverbindungen der Säureamide, in welchen das Metall je einen Amidwasserstoff vertritt und so zwei Moleküle Amid zusammenhält, reizen zur Untersuchung schon durch die Leichtigkeit an, mit welcher das Quecksilber aus ihnen entfernt wird. Jod nimmt es als Quecksilberjodid, freier Schwefel nicht nur, sondern auch Schwefelkohlenstoff, Schwefelharnstoff, ja Senföle nehmen es schon bei wenig erhöhten Temperaturen als Sulfid heraus. Die Vermuthung, dass so leicht vorauszusehende und interessante Verbindungen übrig bleiben müssen, liess uns diesen Gegenstand verfolgen, obgleich das Quecksilberbenzamid die gewünschten Resultate nicht geliefert hatte[1]). Wir frugen uns, ob die Verbindungen stabiler und deshalb für die Reaction geeigneter werden, wenn man auch den zweiten Amidwasserstoff substituirt, und um zu solchen Verbindungen, wie sie bisher nicht vorliegen, zu gelangen, versuchten wir zunächst, ein phenylirtes Quecksilberacetamid (Quecksilberacetanilid) zu erhalten.

---

[1]) A. Oppenheim und v. Czarnomsky, diese Berichte VI, 1392.

Während Acetamid und Benzamid in wässriger Lösung von Quecksilberoxyd angegriffen werden, geht das Acetanilid erst beim Schmelzen damit eine Reaction ein. Es gelang uns so die gewünschte Verbindung $(C_2H_3ONC_6H_5)_2Hg$ zu erhalten. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 215° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und von Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt werden. Ihre Zusammensetzung folgt aus den Quecksilberbestimmungen:

	Gefunden.		Theorie.
	I.	II.	
	43.18	43.40	42.73.

Besonders gelang ihre Bildung, wenn die Reaction durch Verdünnungsmittel gemässigt wurde. Als in der Absicht, den Körper im Entstehungszustande auf einen Schwefelharnstoff einwirken zu lassen, Sulfocarbanilid dem Gemenge zugesetzt und damit geschmolzen wurde, blieb Quecksilberacetanilid übrig. Die Acetylgruppe verbrennt jedoch so leicht, dass man stets eine sehr unbefriedigende Ausbeute erhält. Schon beim Erhitzen des Quecksilberoxyds mit Acetanilid in Nitrobenzol wurde die Acetylgruppe vollständig verbrannt, und es blieb Anilin und metallisches Quecksilber zurück.

Wir wandten uns darum von dieser Verbindung ab und prüften die schön krystallisirte und in jeder Menge durch Kochen der Lösung mit Quecksilberoxyd erhaltbare Acetamidverbindung $Hg(NHC_2H_3O)_2$ auf ihr Verhalten gegen die genannten Reagentien. Jod (nicht in Ueberschuss genommen), Schwefelkohlenstoff und Sulfocarbanilid bilden damit grosse Mengen von Acetamid zurück. Die Einwirkung von CS_2 ward in geschlossenen Röhren bei 100° vorgenommen. Beim Oeffnen entwich Kohlenoxysulfid. Das Destillat lieferte im Wasserbad eine sehr flüchtige Acetylverbindung (Acetonitril), die als Essigsäure nachgewiesen wurde. Der Rückstand war Acetamid. Die Reaction bildet und zersetzt also gleichzeitig den gebildeten Diacetylschwefelharnstoff nach den Gleichungen:

$$(CH_3.CO.NH)_2Hg + CS_2 = HgS + (CH_3.CO.NH)CS(NH.CO.CH_3)$$
$$(CH_3CO.NH)CS(NH.CO.CH_3) = CSO + CH_3CN + CH_3CO.NH_2.$$

Obgleich nicht nur Dessains, sondern später auch Strecker die Formel des Quecksilberacetamids bestimmt haben, veranlasste uns die leichte Rückbildung des Acetamids dazu, noch einmal festzustellen, dass kein fertig gebildetes Acetamid verbunden mit Quecksilberoxyd, sondern ein Substitutionsprodukt vorlag.

Der Körper gab als Schwefelquecksilber:

	Gefunden.	Verlangt.
Hg	63.94	63.29.

Derselbe wird in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Nach Markownikoff soll dazu Schwefelammonium erforderlich sein. Die Erscheinungen des Quecksilberbenzamids[1]) und des Quecksilberacetamids sind also völlig analog. Auch bei der trocknen Destillation bilden beide viel Säureamid zurück, ausserdem Wasser und Ammoniak, während Kohle und metallisches Quecksilber hinterbleiben. Das Quecksilberbenzamid bildet gleichzeitig Benzonitril. —

---

183. A. Oppenheim und S. Pfaff: Beiträge zur Kenntniss der Terpene.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Indem wir die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ (Terpene) aufzuklären versuchen dadurch, dass wir sie in Cymole $C_{10}H_{14}$ verwandeln und die Natur der letzteren durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte bestimmen, setzen wir eine Arbeit fort, welche von Einem von uns begonnen[2]), seither mehrere andere Chemiker zu ähnlichen Versuchen angeregt hat. Zum Ausgangspunkt der unserigen wählten wir ätherische Oele von möglichst verschiedenem botanischen Herkommen, die uns durch ihre Bereitung und durch ihren Ursprung die möglichst grossen Garantien der Reinheit gaben. Wir berichten zunächst über 4 derselben, über Tereben, Borneen, Geranien und Eucalypten.

Das Tereben unterscheidet sich bekanntlich vom Terpentinöl durch seinen thymianartigen Geruch, sein verschiedenes Verhalten gegen Chlorwasserstoff und durch die Abwesenheit des optischen Drehungsvermögens. Als Kennzeichen seiner Reinheit diente uns die letztere Eigenschaft, zu deren Beobachtung Hr. Scheibler die Freundlichkeit hatte, uns ein vorzügliches Saccharimeter zur Verfügung zu stellen. Es zeigte sich, dass eine einmalige Behandlung des Terpentinöls mit $\frac{1}{20}$ Theil Schwefelsäure nach der von Deville angegebenen Methode nicht völlig ausreichte. Eine zweite Behandlung wandelte es in völlig inactives Tereben vom Siedepunkt 161 bis 165° um. Die geringe Menge Cymol, die nach Riban gleichzeitig gebildet wird, suchten wir durch

[1]) Hier mögen noch einige von Hrn. v. Czarnomsky und Oppenheim erhaltene Hg-bestimmungen des Quecksilberbenzamids $Hg(C_7H_5ONH)_2$ angereiht werden, die dessen Natur ausser Zweifel setzen. Dieselben geschahen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff:

Theorie.	Gefunden. I.	II.	III.
45.25	45.18	45.35	45.20.

[2]) Diese Ber. V, 628 und VI, 915.

Destillation zu trennen. Das Tereben verhält sich gegen Jod nicht so indifferent, wie Deville es angab [1]). Es wird vielmehr beim Erwärmen unter Jodwasserstoffentwicklung dadurch allmählich in Cymol umgewandelt. Da sich ein Theil dabei verharzte, so wurde nur die Hälfte der berechneten Jodmenge, d. h. das gleiche Gewicht des Kohlenwasserstoffs, hinzugefügt, und diese Proportion diente auch für die Darstellung der übrigen Terpene.

Das so gewonnene Cymol des Tereben lieferte bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln Paratoluylsäure vom charakteristischen Schmelzpunkt 173—175°.

Das Borneen ward aus Borneocampher (bezogen von Herren Lampe, Kauffmann & Co. in Berlin) durch Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Der bei 173—178° siedende Kohlenwasserstoff ging durch Jod in Cymol über, welches mit Salpetersäure Paratoluylsäure von dem angegebenen Schmelzpunkte lieferte.

Das Geranien ward aus Geraniol, siedend zwischen 232 und 233°, durch Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Die Ausbeute war eine geringe, vermuthlich, weil sich gleichzeitig Phosphorsäureäther bilden, welche beim Erhitzen verkohlen. Auch dieser Kohlenwasserstoff, den wir nicht völlig rein zwischen den Siedepunkten 162 und 172° verwendeten, lieferte auf die angeführte Weise ein Cymol, dessen einziges flüchtiges Oxydationsprodukt mit Salpetersäure Paratoluylsäure ist.

Das Eucalypten wurde aus australischem Eucalyptusöl erhalten, welches wir durch freundliche Vermittlung von Hrn. Thoel & Co. in London direct vom Importeur erhielten. Die Species der sehr zahlreichen Familie *Eucalyptus*, aus welchen dieses Oel gewonnen wurde, sollen *Eucalyptus odorata* und *Euc. amygdalina* sein. Der Preis des Oels ist zu gering, und seine Anwendungen sind zu beschränkt, um den Gedanken an eine Verfälschung aufkommen zu lassen. Es siedete zwischen 159 und 250°. Die Hauptmenge ging zwischen 174 und 178° über. Sorgsame Fractionirung erlaubte das Oel in 7 Fractionen zu zerlegen, deren Analyse vorgenommen ward. Wir führen nur die der ersten, mittleren und letzten Fractionen an.

	159—165°	165—170°	174—175°	180—185°	232—242°
C	78.44	89.07	87.45	84.06	74.30
H	10.82	11.11	11.53	11.55	10.59.

Hiernach waren also die ersten Tropfen ebenso wie die letzten Portionen sauerstoffhaltig, während die Hauptmenge sich als sauerstoffrei erwies. Das Oel verharzt sehr leicht. Kali löst eine harz-

[1]) Ann. Chem. Phys. 75, 87.

artige Substanz daraus auf, welche durch Säuren gefällt wird und offenbar den Sauerstoff der hochsiedenden Portionen lieferte. Beim Behandeln mit freiem Kali erwärmte sich das Oel stark und färbte sich dunkel. Bei wiederholter Behandlung und nachherigem Zusatz von Wasser, Abheben und Trocknen des Oels und Fractionirung desselben zeigte sich, dass die Menge des vom Kali angreifbaren Oels immer geringer ward. Die bei weitem grössere Menge des so behandelten Oels siedete zwischen 172 und 175°.

Zwei Dampfdichten, in Terpentinöldampf genommen, ergaben die Zahlen 68.55 und 68.22; die Analyse ergab 88.62 C und 11.41 H, entsprechend der Formel eines Terpens $C_{10}H_{16}$ (welche 88.2 C und 11.8 H und die Dampfdichte 68.0 verlangt).

Einen flüchtigen alkoholischen Körper, wie Cloëz [1]) ihn im Oele von *Eucalyptus globulus* gefunden hat, enthält das von uns untersuchte Oel also nicht, welches vielmehr mit demjenigen Eucalyptusöl identisch zu sein scheint, das kürzlich von Faust und Homeyer [2]) beschrieben worden ist. Ob unser Oel Cymol enthält, wie es die letztgenannten Chemiker gefunden haben, lassen wir dahin gestellt, da die von ihnen angewandte Untersuchungsmethode — Behandeln mit Schwefelsäure — die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass sie das Cymol erst gebildet habe.

Unser Eucalypten lieferte bei 6-monatlichem Stehen mit Salpetersäure und Alkohol kein krystallisirtes Hydrat (Terpin), mit concentrirter Salzsäurelösung kein festes Chlorhydrat.

Jod führt es in Cymol über, welches mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure liefert.

Sonach geben denn die vier von uns untersuchten Terpene bei der Behandlung mit Jod sämmtlich Paramethylpropylbenzol, wie es das amerikanische Terpentinöl [3]) und das Citronenöl [4]) thun. Auch die von Wright untersuchten Terpene, das Hesperiden und das Terpen des Muscatnussöls, werden von ihm, da ihr Siedepunkt zwischen 175.5 und 177°.5 liegt und sie Terephtalsäure geben, für Hydride von Paramethylpropylbenzol angesehen. Es ist nun zwar, da einbasische Säure aus ihnen nicht dargestellt worden sind, nicht völlig nachgewiesen, dass sie nicht etwa Derivate des Paradiäthylbenzols sein können, dessen Siedepunkt 178—179° nahe mit dem obigen übereinstimmt; der Umstand jedoch, dass bisher aus Terpenen nur Paracy-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 372.
[2]) Diese Ber. VII, 63.
[3]) Diese Ber. V, 628.
[4]) Diese Ber. VI, 915.

mole erhalten worden sind, ist wohl geeignet, den Verdacht hervorzurufen, dass selbst die mildeste wasserstoffentziehende Reaction, die Einwirkung des Jods auf Terpene, die molekulare Anordnung derselben stört und eine Umlagerung veranlasst, die uns die ursprüngliche Structur der Terpene zu erkennen verhindert.

---

184. C. Bischoff: Ueber die dem Stenhouse'schen Körper verwandten Verbindungen. Urethanabkömmlinge.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung der Körper, die durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure in alkoholischer Lösung entstehen, deren einer, von Stenhouse dargestellt, unter dem Namen des Stenhouse'schen Körpers bekannt ist, war ich (Ber. V, S. 80) zu einer Gruppe von Verbindungen gelangt, deren bisher nicht aufgeklärte Constitution ich dahin zu formuliren versuchte, dass dieselben als Urethanreste an gechlorte oder gebromte Aethylidengruppen gebunden aufzufassen seien. Spaltungsversuche nach verschiedenster Richtung hin unternommen, hatten zu diesem Resultate geführt, und es fielen somit dem Stenhouse'schen Körper $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$, wie dem Monochlorkörper $C_8H_{15}ClN_2O_4$ die Constitutionsformeln zu:

$$CHCl_2\text{---}CH\begin{cases}HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O\\HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O\end{cases}\quad\text{und}$$

$$CH_2Cl\text{---}CH\begin{cases}HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O\\HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O.\end{cases}$$

Die näheren Bedingungen, welche ihre Bildung veranlassten, waren dieselben, die zu gleichzeitiger Entstehung von gechlorten Acetalen und Urethan nöthig waren, nämlich das Zusammentreffen von Cl, Alkohol und Wasser einerseits und von Chlorcyan, Alkohol und Wasser andererseits.

Angesichts der reichen Resultate, welche die Versuche von Baeyer über die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen geliefert haben, lag der Gedanke nahe, auch bei dem von Stenhouse erhaltenen Körper und den analogen Verbindungen synthetische Versuche anzustellen, die auf Grund der Constitutionserklärung unternommen, einmal deren Richtigkeit, andererseits auch die damals vergeblich gesuchten analogen Verbindungen anderer Reihen ergeben mussten. Ich wurde um so mehr in der Aufnahme dieser Versuche bestärkt, als das Acetal des Formaldehyds [1]), das

[1]) Diese Ber. VI, S. 221.

Methylal, in den Untersuchungen von Baeyer seine Aldehydgruppe in Reaction treten lässt. In gleicher Weise konnte das gewöhnliche Acetal und somit auch die chlorirten Acetale mit Urethanen zur Bildung des Stenhouse'schen Körpers und seiner Verwandten Veranlassung geben. Schon die ersten Versuche belehrten mich, dass meine Muthmassungen nichts weniger als irrig gewesen. Ich habe durch diese Reaction eine ganze Reihe neuer Verbindungen erhalten. Die Arbeit hätte ich gern erst in abgeschlossenem Zustand der Gesellschaft übergeben; da sich jedoch das Material derselben zu sehr häuft und eine von mir ebenfalls erhaltene Verbindung, das Aethylidenurethan vor kurzem von Nencki[1]) bereits beschrieben worden ist, der freilich von anderen Gesichtspunkten ausgehend zu dem Körper gelangte, so sehe ich mich schon heute, bei ziemlich beschränkter Arbeitszeit, genöthigt, das bisher gewonnene Material der Untersuchung vorzulegen und die Richtung anzudeuten, wie ich sie weiter zu verfolgen gedenke.

Acetal und Urethan.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Einwirkung des Acetals auf Urethan bei Gegenwart condensirender Agentien. In der Regel wurde starke Salzsäure verwendet, die auch bei der Entstehung des Stenhouse'schen Körpers wirksam gewesen sein musste. Acetal löst Urethan mit Leichtigkeit auf, ohne dabei eine Reaction erkennen zu lassen. Auch bei Zusatz von Salzsäure zeigt sich anfangs keine Einwirkung, ebensowenig bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure. Ueberlässt man jedoch die mit Salzsäure versetzte Lösung einige Zeit, zuweilen selbst einen Tag lang, sich selbst, so ist sie zu einem prachtvollen, weissen Krystallbrei erstarrt, aus feinen Nadeln gebildet, die sich sternförmig gruppiren und ihrer ausserordentlichen Feinheit wegen sich dicht mit einander zu einer seidenglänzenden Masse verfilzen. Der entstandene neue Körper wurde mit Wasser gewaschen, in dem er in der Kälte fast völlig unlöslich ist. Leicht löst er sich dagegen in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen er durch kaltes Wasser ausgefällt werden kann. Lässt man ihn längere Zeit mit Salzsäure bei Luftzutritt in Berührung, so spaltet er sich von selbst wieder unter Essigsäurebildung. Der Schmelzpunkt ist 125°. Eine Analyse desselben liess ihn als das Aethylidenurethan

$$CH_3\text{---}CH\begin{matrix}HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O\\HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O\end{matrix}$$

erkennen, dieselbe Verbindung, welche Nencki durch Einwirkung von Aldehyd auf Urethan erhielt, die auch ich bei weiteren Versuchen,

[1]) Diese Ber. VII, S. 158.

durch die Ergebnisse der Untersuchungen über diese Körper bewogen, stets aus Aldehyd dargestellt habe. Die Eigenschaften dieser Verbindung, deren Gewinnung aus dem Stenhouse'schen Körper durch Wiedereinführung des Wasserstoffs an Stelle des Chlors mir früher nicht gelang, sind schon in so eingehender Weise von Nenoki beschrieben, dass ich ihnen Nichts weiter hinzuzufügen vermöchte.

Monochloracetal und Urethan.

Bei der Einleitung von Cl in Acetal wurde von Pinner[1]) vorzugsweise Dichloracetal erhalten. Möglich, dass es an einer Veränderung der Bedingungen gelegen habe, besonders daran, dass ich das Chlor einleitete, ohne auf sorgfältige Kühlung zu achten, um die Salzsäure zum Theil durch die Reactionswärme auszutreiben, genug ich erhielt ein stark rauchendes Produkt, das nach dem Waschen mit Wasser und wässeriger Kalilösung und Trocknen über Chlorcalcium grösstentheils zwischen 140—170° überging und sich bei weiterer Reinigung als Monochloracetal erwies.

Urethan löst sich ziemlich gut in Monochloracetal auf, schwaches Erwärmen unterstützt die Löslichkeit. Nach Zusatz einer nicht bedeutenden Quantität von sehr concentrirter Salzsäure wurde die Mischung sich selbst überlassen. Nach einer halben Stunde ungefähr begann in der durch Umrühren und Vertheilen der Salzsäure trübe gewordenen Masse die Ausscheidung weisser, zu Sternen vereinigter, äusserst dünner Nadeln. Nach einiger Zeit war die ganze Masse erstarrt zu einem weissen Krystallbrei, der in wenig Alkohol gelöst und mit heissem Wasser versetzt wurde. Zunächst schieden sich Tropfen überschüssigen Chloracetals ab, von denen die milchig werdende Flüssigkeit getrennt wurde; allmählig krystallisirte die gesuchte Verbindung genau so heraus, wie die Erscheinung beim Umkrystallisiren des Stenhouse'schen und Monochlorkörpers von mir beschrieben wurden. Der Körper ward in allen seinen früher angeführten Eigenschaften, auf seine Sublimirbarkeit, sein Verhalten in der Hitze, seine Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer gelben Lösung, auf sein Verhalten gegen Alkalien geprüft Er erwies sich als völlig mit jenem identisch. Der Schmelzpunkt 147° stimmte genau mit der früheren Angabe. Eine Chlorbestimmung bestätigte schliesslich die gewonnene Ueberzeugung über die Natur der Verbindung und die Richtigkeit der Constitution des Stenhouse'schen Körpers.

Auch das Dichloracetal und Bromacetal in gleicher Reaction zu prüfen, schien mir nicht von Werth zu sein. Sie hätten die schon bekannten Verbindungen geliefert, von deren Bildung ich mich aller-

[1]) Diese Ber. V, S. 147.

dings auch hier überzeugte. Sie waren um so mehr zu erwarten, als Dichloracetal und Bromacetal schon in den Untersuchungen von Baeyer [1]) sich in ähnlichem Sinne verwerthbar zeigten.

Chloral und Urethan.

Chloral löst das Urethan schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Ich wählte deshalb, da mir kein Trichloracetal zur Verfügung stand, dessen Anwendung die trichlorirte Verbindung erwarten liess, das Chloral, da ja doch nur die dreifach chlorirte Aethylidengruppe in Betracht kam. Zu der Auflösung wurde bei einem Versuche concentrirte Schwefelsäure, bei einem anderen concentrirte Salzsäure hinzugefügt und das sich erwärmende Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Das mit Salzsäure versetzte Produkt war am nächsten Tage erstarrt, indem es sich allmählich verdickt hatte, unter Bildung von trichterartig vertieften Sternen, die niemals besondere Krystallisation zeigten. Die feste Masse war fast unlöslich in Wasser, also so gut wie frei von Chloralhydrat, mit wässeriger Salzsäure wurde sie bald starr und bröckelig, zeigte keinen besonderen Hang zu krystallisiren. Sie wurde durch Waschen mit Wasser völlig gereinigt. Das mit Schwefelsäure behandelte Gemisch war schleimig geworden und blieb auf Wasserzusatz als öliges Produkt am Grunde des Glases, erstarrte jedoch darauf allmählich zu einer aus nicht besonders schönen Blättchen und Nadeln gebildeten Krystallmasse von schwach gelblich weisser Färbung. Das durch Salzsäure erhaltene Produkt lieferte aus Aetheralkohol ebenfalls eine blättrig krystallisirte Masse, jedoch nicht gut krystallisirt. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Theorie.
N =	6.1	5.9
Cl =	45.7	45.01.

Es hatte sich hier nicht die erwartete Verbindung gebildet, jedoch eine nahe mit ihr verwandte, die analog den Verbindungen des Chlorals mit Säureamiden die Constitution besass:

$$CCl_3\text{---}CH\begin{cases} OH \\ HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O. \end{cases}$$

Das Chloralurethan ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem unter Spaltung in Chloral und Urethan zersetzbar. Alkohol und Aether lösen leicht, und es wird aus concentrirten Lösungen durch Wasser abgeschieden. Der Körper entsteht auch, wenn in geschmolzenes Chloralhydrat Urethan eingetragen und dann Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure zugefügt wird. Auf Platinblech verbrennt er

[1]) Diese Ber. VI, S. 228.

mit leuchtender Flamme, mit Alkalien giebt er die Zersetzungsprodukte des Chlorals und Urethans. Bei vorsichtigem Erhitzen in einem Kolben zerlegt er sich schon bei 100° im Wasserdampfbade in seine Componenten. Bei stärkerer Erhitzung destillirt das Chloral als leichter flüchtiger Bestandtheil in den oberen Theil des Kolbens, den unteren Theil überzieht das Urethan mit seinen blättrigen Krystallen, und die mittlere Zone bedeckt eine schleimige Schicht, der regenerirte Körper, der allmählich wieder erstarrt. Die Verbindung besitzt einen schwachen Chloralgeruch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Bromal und Urethan.

Die Bildung des neuen Körpers gleicht völlig der der entsprechenden Chloralverbindung. Bromalhydrat wurde geschmolzen und in berechneter Menge Urethan eingetragen. Nach Zusatz von concentrirter Salzsäure lässt man die Masse erkalten. Sie erstarrt und ist in kaltem Wasser unlöslich geworden, ein Zeichen, dass die Verbindung entstanden sein musste, denn ihre Componenten sind beide leicht löslich. In warmen Alkohol aufgelöst und mit kaltem Wasser ausgefällt, bildet sie einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der wie schon die dem Stenhouse'schen Körper entsprechende Bromverbindung sehr geringe Krystallisationsfähigkeit zeigt. Die Spaltung ist dieselbe wie die des Chloralkörpers. Eine Brombestimmung ergab 64.5 pCt. entsprechend der Formel

$$CBr_3 - CH \begin{cases} OH \\ HN - CO - C_2H_5O. \end{cases}$$

Die Theorie verlangt 64.8 pCt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 132°.

Die Ergebnisse bei dem Chloral und Bromal liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das Crotonchloral in seinem Verhalten gegen das Urethan zu untersuchen.

Crotonchloral und Urethan.

Crotonchloral und Urethan erstarren mit Salzsäure schnell zu einem festen weissen Krystallbrei, der in Wasser wenig, in Alkohol, besonders beim Erwärmen, leicht löslich ist. Will man das Produkt sofort in getrennten Krystallen erhalten, so löst man Crotonchloral in concentrirter Salzsäure, soweit es darin löslich ist, trägt Urethan ein und überlässt die Bildung der Verbindung sich selbst. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von kleinen weissen Krystallen, die, wenn sich der Niederschlag nicht allzu schnell bildet, auch einige Länge erreichen können. Es sind äusserst zarte, zerbrechliche Prismen, von weisser Farbe, die sich bei schneller Ausscheidung verfilzen. Durch Kochen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt, Crotonchloral-

hydrat verflüchtigt sich, und Urethan bleibt zurück. Kali spaltet in selbstverständlicher Weise. Beim Erhitzen zerlegt er sich leicht. Mit Kalk erhitzt, liefert er dem Geruch nach an Collidin erinnernde Dämpfe. Er besitzt keinen Geschmack und schwachen, an Crotonchloral erinnernden Geruch, der ihm vielleicht nur in feuchtem Zustande zukommt. Chlor- und Stickstoffbestimmung ergaben:

	Gefunden.	Theorie.
Cl	40.3	40.5
N	5.4	5.33

entsprechend der Formel

$$C_4 H_3 Cl_3 \begin{cases} OH \\ HN\text{---}CO\text{---}C_2 H_5 O. \end{cases}$$

Er schmilzt bei 123—125°.

Angesichts der Ergebnisse dieser Versuche mit dem Chloral, Bromal und Crotonchloral bleibt es nun noch dahin gestellt, wie unter gleichen Umständen Trichloracetal wirken wird, und es soll dies in weiteren Untersuchungen seine Entscheidung finden.

Hatten sich jedoch diese aldehydartigen Verbindungen als solche reactionsfähig erwiesen, so lag es nahe, auch andere Aldehyde in den Kreis der Betrachtung hineinzuziehen, da die Hydratbildung der Chlorale die Abweichung von den bei den Acetalen gemachten Beobachtungen erklärlich erscheinen liess. So wurde zunächst der Acetaldehyd untersucht; er lieferte das zuerst vom Acetal erhaltene Aethylidenurethan; es trat also nicht eine blosse Anlagerung, sondern unter Wasseraustritt die Bildung der neuen Verbindung ein, die bereits beschrieben worden ist.

Valeraldehyd und Urethan.

Valeral löst das Urethan gut auf; setzt man nur in geringer Quantität concentrirte Salzsäure hinzu, so tritt sofort bedeutende Erhitzung ein, etwa noch nicht gelöstes Urethan wird rapide in Lösung übergeführt, und die ganze Masse erstarrt. Die Salzsäure wirkt hier ganz analog, wie bei der Vereinigung der Aldehyde mit den Phenolen, z. B. Furfurol und Resorcin [1]), wo nach Baeyer nur eine Spur Salzsäure die Vereinigung veranlasst. Die neu entstandene Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt, ist in völlig trocknem Zustand geruchlos, ein wenig feucht nimmt sie den Valeralgeruch an, von unbedeutender Zersetzung herrührend. In Alkohol, besonders beim Erwärmen, leicht löslich, wird sie durch warmes Wasser beim Erkalten in schönen, langen, seideglänzenden, rein weissen Nadeln erhalten.

[1]) Diese Ber. V, S. 26.

Sie sublimirt unter Zersetzung und liefert bei stärkerem Erhitzen ein öliges, aromatisch riechendes Destillat. Die Analyse ergab der Formel:

$$C_5H_{10}\begin{cases} HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O \\ HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O \end{cases}$$

entsprechende Zahlen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich leicht in Urethan und Valeral. Die Verbindung ist somit der chlorfreie Stenhouse'sche Körper in der Amylreihe. Um auch in dieser Reihe ein chlorhaltiges Produkt darzustellen, wurde das Urethan mit dem Monochlorvaleraldehyd zusammengebracht, um so mehr, um festzustellen, ob die Wirkung gechlorter Aldehyde niedrigeren Chlorgehalts sich wie Aldehyd oder wie Chloral verhalten würde.

Monochlorvaleral und Urethan.

Monochlorvaleral, nach den Angaben von Schröder[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Valeral leicht zu erhalten, löst das Urethan auf. Nach Salzsäurezusatz verdickt sich die ölig werdende Masse mehr und mehr und erstarrt nach längerem Reiben vollständig. Monochlorvaleral im Ueberschuss haftet hartnäckig der neuen Verbindung an, man nimmt daher gut theoretische Mengen. Durch Lösen in Alkohol und Abscheiden mit warmem Wasser wird die neue Verbindung als weiche, schwammige, aus feinen weissen Nadeln gebildete Krystallmasse erhalten, die ihrer Zartheit und Weichheit wegen selten zu schöner Ausbildung gelangen. Der Körper schmilzt bei 130°, eine Chlorbestimmung lieferte 12.7 pCt. (Theorie 12.3) entsprechend der Formel:

$$C_5H_9Cl\begin{cases} HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O \\ HN\text{---}CO\text{---}C_2H_5O. \end{cases}$$

Er ist beständiger, als das chlorfreie Produkt, mit verdünnten Säuren spaltet er sich allmählich unter Wasseraufnahme.

Bei den Ergebnissen in der Fettreihe lag es nahe, auch in der aromatischen Reihe die Reaction zu prüfen. Ich wählte das Bittermandelöl.

Bittermandelöl und Urethan.

Eine Auflösung von Urethan in Bittermandelöl, mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt, erstarrt sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung. Hat man theoretische Mengen oder lieber einen geringen Ueberschuss von Urethan genommen, so ist es charakteristisch, wie die Bildung der Verbindung den Geruch des Bittermandelöls zum

[1]) Diese Ber. IV, S. 402.

Verschwinden bringt. Das Reactionsprodukt ist schwer löslich in kaltem Alkohol, in heissem sehr leicht, und krystallisirt beim Erkalten heraus; schöner krystallisirt scheidet es sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten nach Zusatz kochenden Wassers. Es bildet alsdann eine schöne, weisse, seidenglänzende Krystallmasse, die völlig geruchlos ist. Die Analyse ergab, dass die Verbindung den übrigen analog ist:

$$C_6H_5 \cdots CH < \begin{matrix} HN \cdots CO \cdots C_2H_5O \\ HN \cdots CO \cdots C_2H_5O \end{matrix}$$

Verbrennung und Stickstoffbestimmung sprechen dafür. Bei vorsichtigem Erhitzen ist sie unzersetzt sublimirbar, sie schmilzt bei 171°. Ihr Dampf verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt sofort der Bittermandelölgeruch auf, der ihre Zersetzung anzeigt.

Die Resultate dieser Versuche liessen es von Werth erscheinen, wie die Aldehyde, so auch die Urethane in der Reaction zu vertauschen. Es sind bereits Versuche nach verschiedener Richtung hin, namentlich auch mit dem Xanthogenamid, dessen Verbindungen mit Valeral und Crotonchloral z. B. schon in grösserer Menge erhalten wurden, vorgenommen. Urethylan und Amylurethan wurden gleichfalls in den Kreis der Untersuchung gezogen. Für aromatische Urethane, vielleicht auch für die Aether anderer Aminsäuren, lassen sich der Wahrscheinlichkeit nach ähnliche Producte erwarten. Interessant wird es auch sein, zu untersuchen, in welcher Weise sich Aldehyde, wie die salicylige Säure, Furfurol und andere, verhalten werden. Methylal liefert vermuthlich die einfachste Verbindung der Fettreihe. Kurz, es scheint auch hier eine allgemeine Reaction vorzuliegen, die eine weitgehende Ausarbeitung gestattet, deren weitere Ergebnisse ich in möglichst kurzer Frist der Gesellschaft vorzulegen gedenke.

Berlin, Friedrichs-Werdersche Gewerbeschule.

---

185. Eugen Demole: Ueber das Oxäthentoluidin.

(8. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 19. April.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich in diesen Berichten [1]) das Oxäthenanilin, welches durch Vereinigung von Aethylenoxyd und Anilin entsteht.

Im Folgenden will ich nun über das Oxäthentoluidin und einige seiner Derivate berichten.

---

[1]) VI, 1024.

I. Oxäthentoluidin.

Man bringt moleculare Mengen Aethylenoxyd und Paratoluidin in ein dann zu verschliessendes Matras und erhitzt auf 100°. Bei dieser Temperatur geht die Vereinigung in einigen Stunden vor sich, während sie bei der gewöhnlichen Temperatur des Laboratoriums 3 bis 4 Tage braucht. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so geht im Anfange ein wenig Wasser über, welches einer Wasserabspaltung aus der gebildeten Base seinen Ursprung verdankt. Das Thermometer steigt dann bis auf 270° und bleibt bis gegen 290° ziemlich lange stationär; ein zweiter fester Punkt liegt wieder bei 340°, und darüber hinaus destillirt noch eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Substanz. Die erste Portion (270—290°) liefert, der fractionirten Destillation unterworfen, nach 5—6 Destillationen ein bei 286—288° siedendes Produkt, welches nach dieser Reinigung beim Erkalten krystallisirt. Seine Analyse führte zu der Bruttoformel $C_9H_{13}NO$. — Sobald es nicht rein ist, tritt die Krystallisation garnicht oder erst mit der Zeit ein.

Die Krystalle stellen weisse, seidenartige, dicht gedrängte Büschel dar und schmelzen bei 37°. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich der Körper gleich dem Anilin rasch gelb. Er ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, und sogar von Wasser wird er in nicht unerheblicher Menge gelöst. Er ist ferner eine starke Base und vereinigt sich mit Säuren unter bedeutender Wärmeentwickelung.

Sein Chlorhydrat ist zerfliesslich.

Auf Zusatz von concentrirter Platinchlorid-Lösung fällt ein dunkelbraunes Oel, aus dem sich beim Verdunsten im Vacuum hellbraune, nicht sehr regelmässig ausgebildete Krystalle ausscheiden, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr rein zu erhalten sind.

Nachdem dieselben bei 100° getrocknet waren, lieferten sie bei der Verbrennung Werthe, die zur Formel $2(C_9H_{13}NO,HCl)PtCl_4$, Oxäthentoluidinchlorid-Platinchlorid, führten.

Diese Verbindung ist sehr beständig; man kann sie ohne Zersetzung mit Wasser und Alkohol kochen, was bei dem Oxäthenanilinchlorid-Platinchlorid nicht der Fall ist. In Wasser ist sie ziemlich löslich, wenig dagegen in kaltem Alkohol, während heisser Alkohol sie auflöst und beim Erkalten in Form eines hellrothen Pulvers wieder ausfallen lässt, welches sich als die sehr reine Verbindung zeigt. Bei 147—148° tritt Schmelzen unter Zersetzung ein.

Das Oxäthentoluidinoxalat $C_2H_2O_4(C_9H_{13}NO)_2$ wird in Gestalt kleiner, prismatischer Krystalle oder weisser Büschel erhalten. Man gewinnt es, indem man die Base mit wässriger Oxalsäurelösung sättigt. Bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit bilden sich die

Krystalle, und man reinigt sie dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie sind in Wasser sehr löslich, weniger in kaltem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 121—122°. Werden sie längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so tritt Zersetzung ein, die durch höhere Temperatur beschleunigt wird. Es entwickeln sich CO, CO_2 und H_2O, und es bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zum Theil fest wird. Diese Flüssigkeit lieferte nach der Rectification ein Produkt vom Siedepunkt 286—288°, welches wieder mit Oxalsäure gesättigt, ein bei 121—122° schmelzendes Oxalat ergab. Nach dieser bei 286—288° destillirenden Flüssigkeit ging eine andere bei 340° siedende Flüssigkeit über, die beim Erkalten krystallisirte. Umkrystallisirt schmolz die Substanz bei 189—190°. Sie ist identisch mit einem durch Wasserverlust aus dem Oxäthentoluidin entstehenden Produkt, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Das Oxalat des Oxäthentoluidins giebt also unter dem Einfluss der Wärme wieder einen Theil der ursprünglichen Base und ein Entwässerungsprodukt derselben.

Das saure Sulfat des Oxäthentoluidins, $H_2SO_4C_9H_{13}NO$, ist in Wasser sehr löslich, etwas weniger in Alkohol. Es krystallisirt in farblosen Prismen, welche bei 110—111° schmelzen und sich dann zersetzen.

Einwirkung von CH_3J auf das Oxäthentoluidin.

Um darzuthun, dass in der eben beschriebenen Base noch ein durch Alkoholradicale ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist, erhitzte ich dieselbe im geschlossenen Rohre mit CH_3J zu gleichen Molecülen auf 50°. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, unter starker Wärmeentwickelung, und die Masse wird sehr dick, krystallisirt aber beim Erkalten nicht. Ich schaffte den Ueberschuss von CH_3J durch Erwärmen fort und behandelte mit concentrirter Kalilauge, worauf sich ein braun gefärbtes Oel ausschied, welches ich zu wiederholten Malen mit Wasser wusch, dann trocknete und destillirte. Der Siedepunkt des Methyloxäthentoluidins scheint zwischen 290 und 300° zu liegen, doch habe ich ihn nicht genau bestimmt. Es besitzt einen angenehmen Geruch und ist ziemlich dünnflüssig. Es krystallisirte nicht.

Mit HCl und $PtCl_4$ lieferte es eine Verbindung, die aus Wasser umkrystallisirt wurde und aus rothbraunen, sehr zerbrechlichen Büscheln bestand. Nach dem Trocknen bei 100° wurde sie der Analyse unterworfen; dieselbe führte zur Formel: $2(C_{10}H_{15}NO.HCl)PtCl_4$, Methyloxäthentoluidinchlorid-Platinchlorid.

Diese Verbindung ist in Alkohol viel löslicher, als die entsprechende des Oxäthentoluidins, was eine leichte Trennungsmethode an die Hand giebt.

Einwirkung von CH_3J auf das Methyloxäthentoluidin.

Das Methyloxäthentoluidin erwärmt sich schwach in Berührung mit CH_3J. Ich erhitzte ein Gemenge beider Körper einen Tag lang auf 100°. Beim Erkalten wurde die Masse sehr dickflüssig, ohne indessen zu krystallisiren. Darauf wurde CH_3J durch Erwärmen verjagt und mit Kali behandelt. Dieses scheidet ein Oel aus, das sich in Berührung mit ihm nicht verändert, aber in Wasser sehr löslich ist. — Ich konnte es nicht zum Krystallisiren bringen. — Ich trennte es dann von der Kalilauge, sättigte mit CO_2, entfernte das Wasser durch Abdampfen und nahm mit Alkohol auf. Diese alkoholische Lösung hinterliess beim Abdunsten ein nicht krystallisirbares Jodür, das nicht ohne Zersetzung destillirte und in Wasser und Alkohol sehr löslich, in Aether dagegen unlöslich war.

Unter gelindem Erwärmen mit feuchtem Ag_2O behandelt, zersetzte sich dieses Oel schnell. Es entstand Silberjodid und eine sehr starke Base, die ich mit Wasser aufnahm. Sie zog Kohlensäure aus der Luft an und brauste mit Säuren.

Sie wurde mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid und heissem Alkohol behandelt, aus dem sich beim Erkalten rubinrothe, sehr glänzende und harte, warzenförmige Krystalle ausschieden. Die Analyse derselben wies auf die Formel: $C_{22}H_{36}N_2O_2PtCl_6$, d. h. Dimethyltolyloxäthenammoniumchlorid-Platinchlorid.

Diese Verbindung ist in Wasser und heissem Alkohol sehr löslich.

Goldchlorid lieferte unter denselben Verhältnissen prächtige, gelbe, sehr zarte Büschel, in Wasser sehr wenig, in Alkohol ziemlich löslich, welche ein Dimethyltolyloxäthenammoniumchlorid-Goldchlorid $C_{11}H_{18}ONClAuCl_3$ vorstellen.

II. Dioxäthentoluidin.

Bei Gelegenheit der Destillation der ersten Base fing ich zwischen 340 und 350° eine äusserst dickflüssige Substanz auf, die ich dann durch Destillation zu reinigen suchte. Mit 3 Gr. derselben nahm ich gegen 15 Destillationen vor und erhielt so zuletzt einen Körper, der bei 338—340° siedete, und dessen Analyse zu der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} N$$

führte.

Er stellte eine farblose, sehr dicke, nicht krystallisirende und unverändert destillirbare Flüssigkeit vor, die sich an der Luft ziemlich schnell bräunt. Diese Base ist in Alkohol weniger löslich, als die vorige. Sehr leicht löst sie sich in Säuren, und die entstehenden Salze scheinen sämmtlich ziemlich löslich zu sein.

Das Dioxäthentoluidinchlorid-Platinchlorid,

$$2\,(C_{11}H_{17}NO_2HCl)PtCl_4,$$

erhält man auf die gewöhnliche Weise in Gestalt glänzender, ockerfarbener Flitter, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr rein zu gewinnen sind. — Diese Verbindung ist in Alkohol viel löslicher, wie die entsprechende des Oxäthentoluidins, von welcher es dadurch leicht zu trennen ist. Es schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

III. Entwässerungsprodukt des Oxäthentoluidins.

Bei der Destillation des Oxäthentoluidins ging gegen 360° eine gelbe Flüssigkeit über, die beim Erkalten krystallisirte. Die Substanz schmolz von 172—180°. Der fractionirten Krystallisation unterworfen, lieferte sie zwei verschiedene Produkte. Das erstere schmolz bei 155—160° und löste sich leicht in warmer Salzsäure; beim Erkalten schieden sich farblose oder bräunlich gefärbte Nadeln aus. Die Lösung des Chlorhydrats wurde durch Platinchlorid gefällt. Nichtsdestoweniger konnte ich keine hinreichende Quantität dieser Verbindung gewinnen, um sie weiter zu studiren. Ich will nur noch bemerken, dass sie stark ausgesprochene basische Charaktere zeigt.

Das zweite, in Alkohol äusserst unlösliche Produkt schmolz bei 189—190°. Aus Benzol krystallisirt, gab es perlmutterglänzende, wenig regelmässige Krystalle, deren Analyse zu der Formel $C_9H_{11}N$ führte.

Dieser Körper ist identisch mit dem durch Destillation des Oxäthentoluidinoxalats gewonnenen. Indem ich das Oxäthentoluidin 2 bis 3 Stunden für sich unter Luftzutritt auf eine Temperatur von 280° erhitzte, bildete sich Wasser und eine kleine Menge der in Alkohol unlöslichen und bei 189—190° schmelzenden Verbindung.

Wurtz[1]) hat denselben Körper durch Einwirkung des Toluidins auf das Chlorhydrin des Glycols im geschlossenen Rohre bei ziemlich hoher Temperatur erhalten. Er nennt ihn Vinyltoluidin und giebt ihm die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Es schien mir nicht sehr wahrscheinlich, dass diese Constitution die richtige sei, und um mich davon zu überzeugen, liess ich auf diese Verbindung einen Ueberschuss von CH_3J bei 100° im geschlossenen Rohre einwirken. Beim Lösen in Alkohol und Abdampfen desselben erhielt ich prachtvolle dunkelrothe Krystalle, die ein fast farbloses Pulver lieferten. Diese Verbindung wird durch Kali nicht zerlegt; sie enthält Jod. Die C- und H-Bestimmungen führten zu der Formel:

[1]) Compt. rend. LVIII, No. 28, p. 1504.

$$\left.\begin{matrix}2\,C_7H_7\\2\,C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2\,CH_3\,J,$$

Jodid des Methyldiäthylenditolyldiaminammoniums.

Bei Einwirkung von feuchtem Ag_2O tritt schnelle Zersetzung unter Abscheidung von AgJ und Bildung einer sehr starken Base ein.

Ich will hier daran erinnern, dass Hofmann[1]) indem er Aethylenbromid auf Anilin einwirken liess, eine Base von der Formel C_8H_9N erhielt, welche, mit CH_3J behandelt, das Jodid:

$$\left.\begin{matrix}2\,C_6H_5\\2\,C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2\,CH_3\,J$$

lieferte, ein niederes Homologes des von mir erhaltenen Jodids.

Diese Thatsachen führen dazu, für das Wurtz'sche Vinyltoluidin die Constitution eines tertiären Diamins:

$$\left.\begin{matrix}2\,C_2H_4\\2\,C_7H_7\end{matrix}\right\}N_2$$

oder

$$\begin{array}{ccccc} & & C_7H_7 & & \\ & & | & & \\ CH_2 & - & N & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ CH_2 & - & N & - & CH_2 \\ & & | & & \\ & & C_7H_7 & & \end{array}$$

anzunehmen.

Es ergiebt sich aus dieser Untersuchung, dass dem Oxäthentoluidin wohl in Wirklichkeit die Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH_2\,.\,NHC_7H_7 \end{array}$$

zukommt, nach der das Radical $C_6H^4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH-\end{matrix}\right.$ eine Hydroxylgruppe des Glycols ersetzt. Diese Base besitzt in der That noch ein durch CH_3 ersetzbares H-Atom, und die neue resultirende Base kann nochmals CH_3J fixiren und so das Jodid eines quaternären Ammoniums liefern. — Ueberdies entsteht aus dem Oxäthen durch Wasserabspaltung ein tertiäres Diamin.

---

[1]) Ann. de chim. et phys. (3) LIV, p. 206.

186. Eugen Demole: Neue Methode zur schnellen Darstellung des Glycols.

(9. Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 19. April.)

Erhitzt man im Wasserbade ein Molekül $C_2H_4Br_2$ und zwei Moleküle trocknes $C_2H_3KO_2$ unter Zusatz von 80grädigem Alkohol auf 80°, so bildet sich fast ausschliesslich Glycolmonacetat [1]).

Ich versuchte nun, die Wechselwirkung zwischen gleichen Molekülen Aethylenbromid und Kaliumacetat zu studiren.

Im trocknen Zustande auf 150—200° erhitzt, wirken diese beiden Körper auf einander ein, wenn sie in geschlossenen Gefässen zusammengebracht werden. Bei der Destillation erhielt ich unverändertes Aethylenbromid, darauf Aethylendiacetat. — Erhitzt man dagegen unter Zusatz von 80grädigem Alkohol während 16 Stunden im Wasserbade mit Rückflusskühler, so verläuft der Process ganz anders. 102 Gr. trocknen Kaliumacetats (1 Molekül) und 195 Gr. Aethylenbromid (1 Molekül) wurden mit 200 Gr. 80grädigem Alkohol 16—18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. — Ich filtrirte die Flüssigkeit ab, um sie vom Bromkalium zu trennen; dann destillirte ich sie zuerst behutsam aus dem Wasserbade und darauf aus dem Oelbade. — Dabei erhielt ich die folgenden Produkte: eine bedeutende Menge Essigäther, 87 Gr. Aethylenbromid und 23 Gr. reines Glycol. —

195 Gr. Aethylenbromid liefern also direct und in sehr kurzer Zeit 23 Gr. reines Glycol; ausserdem findet man beinahe die Hälfte des angewendeten Bromids, ungefähr 44 pCt., wieder.

Im Folgenden habe ich die von verschiedenen Forschern bei der Darstellung des Glycols erhaltenen Mengen zusammengestellt:

	Menge des verwendeten Aethylenbromids	Menge des erhaltenen Glycols	Erhaltenes Glycol in Procenten des verwendeten Aethylenbromids
Henry [2])	1000 Gr.	80 Gr.	8 pCt.
Wurtz [3])	350 -	47 -	13.4 -
Neue Methode	195 -	23 -	11.7

Ich gewinne also in sehr kurzer Zeit eine Glycolmenge, die fast ebenso bedeutend ist, wie die nach der zweiten Methode; ausserdem finde ich 44 pCt. des benutzten Aethylenbromids unverändert wieder.

[1]) Atkinson, Phil. Magaz. LXVI, p. 488.
[2]) Ann. de Chim. et Phys. T. XXVII, 1872, p. 251 (4).
[3]) ibid. T. LV (3), p. 410.

Zur Erklärung der merkwürdigen Thatsache, dass bei Einwirkung gleicher Moleküle $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3KO_2$ auf einander ungefähr die Hälfte des vorhandenen Aethylenbromids wiedererhalten wird, nahm ich zuerst die Bildung von Bromacetin an:

$$2(C_2H_4Br_2) + 2(C_2H_3KO_2) = 2KBr + 2(C_2H_4Br.OC_2H_3O).$$

Das gebildete Bromacetin würde sich dann bei längerem Erhitzen mit 80grädigem Alkohol in Essigäther, Aethylenbromid und Glycol spalten:

$$2(C_2H_4Br.OC_2H_3O) + 2(C_2H_5.OH) = 2(C_2H_5.OC_2H_3O) + C_2H_4Br_2 + C_2H_4(OH)_2.$$

Ich stellte das Bromacetin nach einer Methode dar, die der von Simpson [1]) zur Gewinnung des Chloracetins benutzten ganz analog ist; nur ersetzte ich HCl durch HBr.

Es stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit vor, von ätherischem, an den des Chloracetins erinnernden Geruch. Es siedet unzersetzt bei 161 — 163° (uncorr.) und ist sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, in dem es mit der Zeit eine Zersetzung erleidet. Mit Kalilauge erhitzt, liefert es brennbares Gas (wahrscheinlich Aethylenoxyd).

Ich erhitzte nun eine gewisse Menge Bromacetin mit 80grädigem Alkohol 16 Stunden lang am aufrechten Kühler und destillirte dann. Es ging zuerst gewöhnlicher Essigäther über, dann, von 140 — 150°, eine in Wasser vollständig lösliche Flüssigkeit (wahrscheinlich das Bromhydrin), endlich, bei 190°, fing ich Spuren einer zugleich sauren und süssen Flüssigkeit auf, die vielleicht ein wenig Glycol und Glycolmonacetat enthielt. Man kann also nicht annehmen, dass das Bromacetin sich unter dem Einfluss des Alkohols in Aethylenbromid und Glycol zersetzt. Ich zeigte weiter oben, dass $C_2H_3KO_2$ und $C_2H_4Br_2$ im trocknen Zustande Glycoldiacetat liefern. Wahrscheinlich verläuft die Reaction auch bei Gegenwart von Alkohol in dieser Weise, und der Diäthylenessigäther setzt sich bald in Glycol und Aethylessigäther, bald in Essigsäure und Glycolmonacetat um, je nach dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von überschüssigem Aethylenbromid.

Die beiden folgenden Experimente dienen dieser Ansicht zur Stütze.

1) 47 Gr. Aethylenbromid und 26 Gr. Glycolmonacetat wurden am Rückflusskühler mit 60 Gr. 80grädigem Alkohol 18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. — Bei der Destillation fand ich wiederum Aethylessigäther, Aethylenbromid und 13 Gr. Glycol, während die Theorie 15 verlangt.

---

[1]) Proceed. royal Soc. T. IX.

2) 23 Gr. Monacetat und 60 Gr. 80grädigen Alkohols wurden 18 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Monacetat fand sich ohne Glycolbildung wieder vor und ohne dass es irgend eine Veränderung erfahren hatte.

Beide Experimente wurden unter denselben Verhältnissen angestellt, nur dass im ersteren Falle Aethylenbromid, im letzteren dagegen keins vorhanden war.

Das Aethylenbromid spielt also eine wichtige Rolle. Aber für jetzt glaube ich nicht, dass man entscheiden könne, ob seine Rolle zwei aufeinander folgenden Reactionen zuzuschreiben ist, in denen $C_2H_4Br_2$ zuerst in ein intermediäres Produkt übergeführt wird und sich dann zum Theil wieder regenerirt, oder ob dieses Bromid lediglich eine katalytische Wirkung ausübt; doch muss ich hinzufügen, dass kleine Mengen von Aethylenbromid keine Glycolbildung veranlassen.

---

187. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 24. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber ein neues Nitrotoluidin. Aus der Untersuchung Rosenstiehl's[1]) über das Nitrotoluol und Dinitrotoluol ist bekannt, dass das feste Paranitrotoluol bei der Umwandlung in die Dinitroverbindung nur eine, die krystallisirende Orthoparanitroverbindung liefert, aus dem flüssigen Orthonitrotoluol dagegen wenigstens zwei Dinitroverbindungen erhalten werden, von welchen die eine ebenfalls die Orthoparaverbindung, die andere aber eine flüssige Modification ist, deren Constitution noch ermittelt werden soll.

Einige Versuche zur Lösung dieser Frage hat Hr. O. Cunerth ausgeführt. Da es nicht möglich ist, das flüssige Dinitrotoluol von in ihm aufgelösten festen Orthoparadinitrotoluol vollständig zu trennen, so werden bei allen Metamorphosen Abkömmlinge beider Verbindungen gewonnen, ein Umstand, der die Untersuchung sehr erschwerte.

Das flüssige Dinitrotoluol wurde mit Schwefelammonium in Nitrotoluidin, dieses durch Erhitzen mit Chlorbenzoyl in die Benzoylverbindung übergeführt und durch häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von der bei weitem schwerer löslichen Benzoylverbindung des Orthonitroparatoluidins (Schmelzp. 168°) befreit.

Das Benzoylnitrotoluidin krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, die bei 145—146° schmelzen und beim Kochen mit absolutem Alkohol und der äquivalenten Menge Kalihydrat, oder auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° das

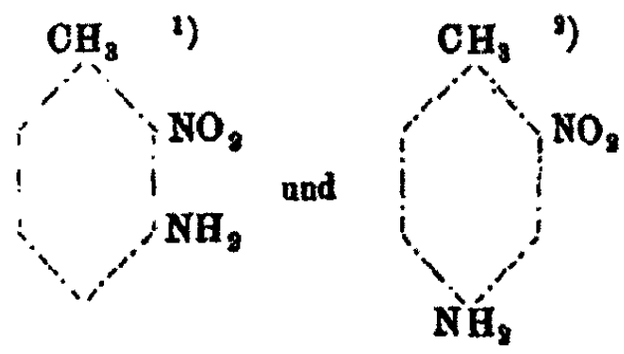
---

[1]) Ann. de Chim. et Phys. (1872) 27, 470.

Nitrotoluidin liefern. Dieses krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, die bei 94°.5 schmelzen, mit Säuren sehr unbeständige Verbindungen bilden und mit Essigsäureanhydrid ein Acetnitrotoluid liefern, das in farblosen, bei 155°.5 schmelzenden Prismen krystallisirt.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure etc. wurde aus dem Nitrotoluidin ein flüssiges, auch in niedriger Temperatur nicht erstarrendes Nitrotoluol gewonnen, welches, mit Zinn und Salzsäure behandelt, Orthotoluidin lieferte, an dem alle für diese Base charakteristischen Reactionen sehr schön beobachtet werden konnten.

Aus diesen Resultaten folgt, dass in dem flüssigen Dinitrotoluol und dem daraus sich ableitenden Nitrotoluidin die eine Gruppe NO_2 die Orthostelle einnimmt. Für die andere Gruppe NO_2 oder für das NH_2 im Nitrotoluidin bleibt dann nur noch die Stelle 5 oder 6 übrig, denn die Nitrotoluidine



sind schon bekannt und besitzen ganz andere Eigenschaften, als das oben beschriebene Nitrotoluidin.

Die Reduction des flüssigen Dinitrotoluols mit Salzsäure und Zinn, welche nur mit geringen Mengen ausgeführt werden konnte, gab ein Toluylendiamin, dessen schwefelsaures Salz die Zusammensetzung $C_7H_6(NH_2)_2SH_2O_4$, $1\frac{1}{2}H_2O$ besass, und das von allen schon bekannten isomeren Verbindungen wesentlich verschieden war.

Greifswald, den 23. April 1874.

---

188. Rud. Günsberg: Zur Kenntniss des Ammoniaksodaprocesses.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Opßenheim.)

Unter diesem Titel hat Professor A. Bauer in dem 5. Hefte dieser Berichte (S. 272) die Thatsache als etwas Neues hervorgehoben, dass in einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Salmiak in wässeriger Lösung eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne, wie beim Ammoniaksodaprocess vor sich gehen kann, nämlich in Kochsalz und Ammoniumbicarbonat.

---

1) Beilstein und Kuhlberg. Ann. 158, 348. Schmelzp. 133—134°.
2) - - - - 155, 14. 77°.5.

Ich habe bei meinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess, mit welchen ich noch gegenwärtig beschäftigt bin, schon längst und mehrere Male diese Thatsache zu beobachten Gelegenheit gehabt, ohne jedoch dieselbe zur Veröffentlichung zu bringen, weil ich diesen Vorgang als selbstverständlich voraussetzte, ja denselben meinen Versuchen von vorn herein zu Grunde legte. Bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniumcarbonats schon bei gewöhnlicher Temperatur und den Löslichkeitsverhältnissen des Kochsalzes, wie des Natrium- und Ammoniumbicarbonats bei verschiedenen Temperaturen, ist es nach den bekannten Gesetzen der Verwandtschaftserscheinungen selbstverständlich, dass aus einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Salmiak in wässeriger Lösung in offenen Gefässen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur sich immer das flüchtige Ammoniumcarbonat bildet, welches sich verflüchtigt, während das nichtflüchtige und lösliche Kochsalz in Lösung bleibt, und in geschlossenen Gefässen bei niedriger Temperatur sich wiederum das unter diesen Umständen schwerer lösliche Ammoniumbicarbonat ausscheidet, während das lösliche Kochsalz zurückbleibt. Derjenige Antheil des Natriumbicarbonats, welcher in der Salmiaklösung gelöst bleibt, muss daher für die Sodagewinnung als verloren betrachtet werden, da derselbe höchstens nur als Kochsalz wieder zu gewinnen wäre, was jedoch schwerlich lohnend sein dürfte.

Bei meinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess bin ich von der Ansicht ausgegangen, dass der vortheilhafteste Betrieb der Sodaerzeugung nach diesem Processe nur dann zu erreichen wäre, wenn das Mengenverhältniss zwischen Kochsalz, Ammoniak und Wasser so regulirt ist, dass nach Beendigung der Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung erhalten wird. Die Aufgabe, welche ich mir gestellt habe, besteht nun darin, zu bestimmen, bei welcher Temperatur und unter welchem Drucke dieser Zweck sich am vortheilhaftesten erzielen lässt, sodass bei einer möglichst vollständigen Umsetzung in Natriumbicarbonat und Salmiak dieser letztere in gesättigter wässeriger Lösung möglichst wenig Natriumverbindungen enthalten soll.

Wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, so wären 58.5 Theile Kochsalz in 180 Theilen Ammoniakflüssigkeit mit dem Gehalte von 10.396 pCt. Ammoniak zu lösen, um nach dem Einleiten von Kohlensäure bei vollständiger Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung zu gewinnen. Um nun zu erfahren, wie viel Natriumbicarbonat in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salmiaklösung in Lösung bleibt, wurde eine bei 17° C. gesättigte Salmiaklösung in geschlossenem Gefässe mit Natriumbicarbonat so lange in Berührung gelassen, bis sich Nichts mehr löste, und in der klaren Lösung dann der Kohlensäuregehalt bestimmt. — 9.7030 Gr. dieser klaren Lösung enthielten nun 0.2760 Gr. Kohlensäure, dieses entspricht 0.5269 Gr.

$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}CO^3$. — 100 Theile dieser Salmiaklösung mit dem Gehalte von 25.89 Theilen Salmiak enthielten demnach bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck 5.742 Theile Natriumbicarbonat in Lösung. Der Schwerpunkt des ganzen Ammoniaksodaprocesses liegt daher in Löslichkeitsverhältnissen, mit deren Ermittelung ich eben beschäftigt bin.

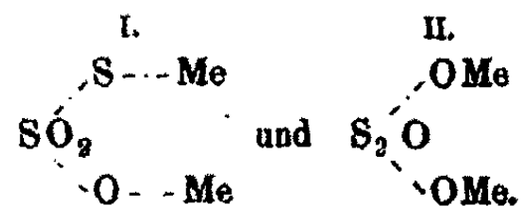
K. K. techn. Akademie in Lemberg, den 20. April 1874.

189. Hans Bunte: Zur Constitution der unterschwefligen Säure.

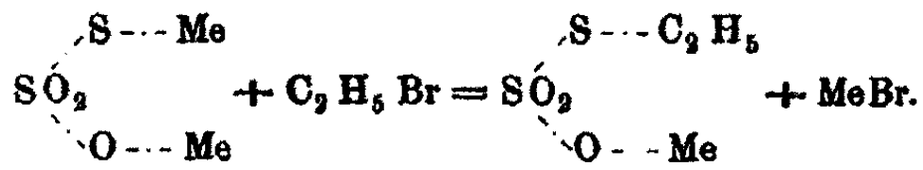
(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Constitution der unterschwefligen Säure ist in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand der Besprechung gewesen[1]).

Es handelt sich im Wesentlichen um die Frage, ob die hypothetische unterschweflige Säure, $S_2O_3H_2$, zwei Hydroxylgruppen, oder eine OH- und eine SH-Gruppe enthalte, sodass die unterschwefligsauren Salze durch eine der folgenden Formeln auszudrücken wären:



Wenn den unterschwefligsauren Salzen die Formel I. zukommt (Odling), so war zu erwarten, dass sich das an Schwefel gebundene Metallatom bei der Behandlung mit Aethylbromür relativ leicht gegen Aethyl würde auswechseln lassen:



Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Erwärmt man Aethylbromür (1 Mgw.) mit einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 Mgw.) am Rückflusskühler, so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man verdampft die klare wässerige Lösung in gelinder Wärme zur Trockne und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. De:

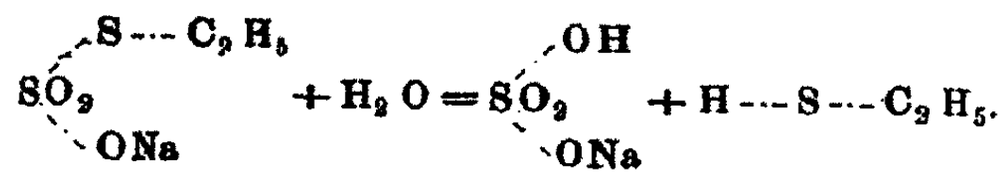
[1]) Buchanan, diese Ber. III, 485.
Mendelejeff, diese Ber. III, 870.
Blomstrand, diese Ber. III, 957.
Spring, diese Ber. VI, 1108.
Michaelis, Ann. d. Chem. u. Ph. 170, 36.

grösste Theil des Bromnatriums und wenig unzersetztes unterschwefligsaures Natron bleibt zurück, während die Lösung beim Erkalten zu einem Brei dünner, seidenglänzender, sechsseitiger Blättchen erstarrt, die durch abermaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen rein erhalten werden.

Die Analyse dieser Blättchen ergab die Zusammensetzung des äthylunterschwefligsauren Natrons $C_2 H_5 S_2 O_3 Na$.

Die neutrale wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich selbst beim Erhitzen auf dem kochenden Wasserbad nur wenig; versetzt man dieselbe aber mit einer geringen Menge Salzsäure, so tritt rasch Zersetzung ein, der Geruch nach Mercaptan wird bemerkbar, und es lässt sich Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisen.

Kocht man eine angesäuerte Lösung von äthylunterschwefligsaurem Natron so lange, bis der Geruch nach Mercaptan nicht mehr wahrzunehmen ist und versetzt die vollkommen klare Lösung mit Chlorbarium, so erhält man die Hälfte des in dem Salz vorhandenen Schwefels als schwefelsauren Baryt; die Zersetzung vollzieht sich also glatt nach folgender Gleichung:



Die Aethylunterschwefligsäure verhält sich demnach der Aetherschwefelsäure vollkommen analog, sie steht zu dem Aethylmercaptan in derselben Beziehung, wie Aetherschwefelsäure zum Aethylalkohol [1]).

Erhitzt man das trockene Salz längere Zeit bei 100°, so verliert es nahezu 37 pCt. an Gewicht; der Rückstand besteht, wie aus seinem Natriumgehalt zu schliessen ist, aus dithionsaurem Natron, was durch sein Verhalten bei stärkerem Erhitzen bestätigt wird. Es entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid, und im Rückstand bleibt schwefelsaures Natron.

Unterwirft man das Salz im Schwefelsäurebad der Destillation, so beginnt bei 100° die Zersetzung, und man erhält bei gesteigerter Temperatur unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure ein vollkommen klares, farbloses Destillat von Zweifachschwefeläthyl. Der Rückstand löst sich klar in Wasser.

Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:

---

[1]) Erlenmeyer u. Lisenko, Zeitschr. f. Chem. 1861, 660.

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} ONa \\ SC_2H_5 \end{matrix} \\ SO_2 \begin{matrix} SC_2H_5 \\ ONa \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2\,ONa \\ SO_2\,ONa \end{matrix} + S_2(C_2H_5)_2$$

Aethylunterschwefligs. Natron. Dithions. Natron. Zweifachschwefel-äthyl.

und weiter:

$$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} = SO_2 \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + SO_2.$$

Mit salpetersaurem Silber und Blei, sowie mit Quecksilberchlorid erhält man schwer lösliche Niederschläge; bemerkenswerth ist das Verhalten gegen das letztere Reagens:

Versetzt man eine wässerig-alkoholische Lösung des Natronsalzes mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen rasch in die bekannte Verbindung $C_2H_5 \cdots S \cdots Hg \cdots Cl$ übergeht, die in weissen glänzenden Blättchen erscheint, während sich Schwefelsäure in Lösung befindet:

$$SO_2 \begin{matrix} SC_2H_5 \\ ONa \end{matrix} + HgCl_2 + H_2O = C_2H_5 \cdots S \cdots HgCl + HCl + HSO_4Na.$$

Von Salpetersäure wird das Salz leicht oxydirt, indem sich Schwefelsäure und Aethylsulfosäure bilden.

Es kann nach dem Mitgetheilten wohl kaum die oben gegebene Formel für das äthylunterschwefligsaure Natron in Zweifel gezogen werden, und es ist sonach wohl der Schluss berechtigt, dass das unterschwefligsaure Natron zu dem schwefelsauren Natron in sehr naher Beziehung steht, wie es die folgenden Formeln versinnlichen:

$$SO_2 \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} \qquad SO_2 \begin{matrix} SNa \\ ONa \end{matrix}$$

Schwefelsaures Natron. Unterschwefligsaures Natron.

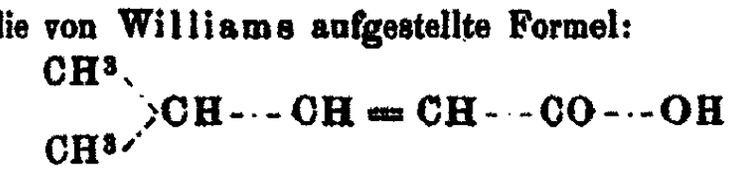
Erlenmeyer's Laboratorium. München, 28. April 1874.

190. Rud. Fittig und Bertram Mielck: Ueber die Constitution der Terebinsäure.

(Eingegangen am 3. Mai.)

In der zweiten Mittheilung über die Sorbinsäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. 168, 276) hat der Eine von uns die Absicht ausgesprochen, die mit der Hydrosorbinsäure isomere Brenzterebinsäure einem genauen Studium zu unterwerfen. Als wir mit Versuchen dieser Richtung beschäftigt waren, erschien die Mittheilung von Williams (diese Ber. VI, 1094), welche viele der von uns theils schon begonnenen, theils beabsichtigten Versuche überflüssig machte. Wir haben trotzdem aber unsere Untersuchung fortgesetzt, weil die Arbeit von Williams mehrere wichtige Fragen unerledigt lässt und Prof. Kekulé uns freundlichst mittheilte, dass weder er, noch Hr. Williams die Absicht hätten, weiter über diesen Gegenstand zu arbeiten.

Was zunächst die Brenzterebinsäure anbetrifft, so bestätigen unsere Versuche die von Williams aufgestellte Formel:



und beweisen die Verschiedenheit derselben von der Hydrosorbinsäure.

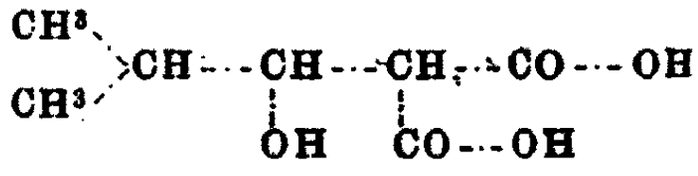
Wir haben die aus der Brenzterebinsäure mit Jodwasserstoffsäure entstehende Capronsäure genauer untersucht und gefunden, dass diese in jeder Beziehung identisch ist mit der aus dem Cyanür des Gährungsamylalkohols erhaltenen Säure.

Ueber einige andere Abkömmlinge, namentlich über das prachtvoll krystallisirende, bei 55° schmelzende Bromadditionsprodukt und die daraus entstehende, mit der Sorbinsäure isomere Säure, welche wir bis jetzt nur in kleiner Menge erhalten haben, werden wir demnächst in einer ausführlichen Mittheilung berichten.

Die Frage nach der Constitution der Terebinsäure lässt Hr. Williams ganz unentschieden und stellt nur einige Hypothesen auf, welche, wie er selbst sich nicht verhehlt, in hohem Grade unwahrscheinlich sind.

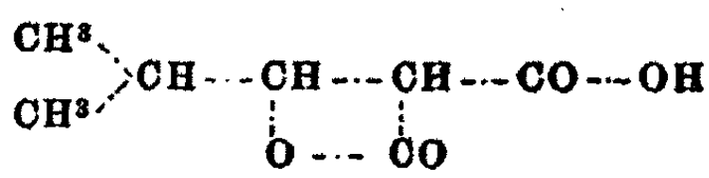
Wir glauben, dass, nachdem die Constitution der Brenzterebinsäure festgestellt ist, die seit längerer Zeit bekannten Thatsachen vollkommen ausreichen, um die Natur und die Constitution der Terebinsäure abzuleiten.

Die einbasische Terebinsäure ist unzweifelhaft das lactidartige Anhydrid der Diaterebinsäure. Für die letztere Säure ergiebt sich mit einem sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die Formel:

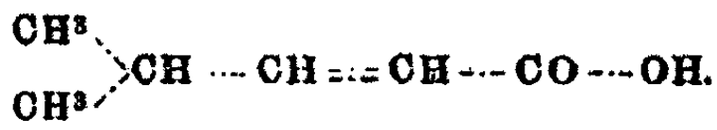


Sie ist eine gesättigte, dreiatomige, zweibasische Säure, homolog mit der Aepfelsäure und als Oxypimelinsäure aufzufassen, und es ist immerhin interessant, dass die einzige mit Sicherheit bekannte Modification der Pimelinsäure selbst bis jetzt nur aus dem mit dem Terpentinöl nahe verwandten Campher, durch Schmelzen von Campher-säure mit Kalihydrat (Kachler, Ann. 169, 168), erhalten worden ist.

Die Diaterebinsäure zerfällt beim Freiwerden aus ihren Salzen oder wahrscheinlich erst beim Eindampfen ihrer Lösung in Wasser und ein Lactid:



Das ist die Terebinsäure. Von dieser spaltet sich bei der trocknen Destillation ein Molekül Kohlensäure ab; dadurch wird die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome veranlasst, und es entsteht die Brenzterebinsäure:



Dass diese nahen Beziehungen bisher nicht erkannt worden sind, hat seinen Grund wohl hauptsächlich darin, dass man die lactidartigen Anhydride allgemein den eigentlichen Säureanhydriden an die Seite stellte und annahm, dass sie, ebenso wie diese, in Berührung mit Wasser oder kohlensauren Alkalien in die Säuren übergehen müssen. Die lactidartigen Anhydride aber können, wie wir in einer im nächsten Heft der Annalen erscheinenden Arbeit über die Piperinsäure zeigen werden, ausserordentlich beständige Körper sein, ja sie können sich sogar aus Säuren bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von kohlensaurem Natrium bilden und aus alkalischen Flussigkeiten abscheiden.

Das eigenthümliche Verhalten der Terebinsäure ist somit vollständig klar. Durch Wasser und kohlensaure Salze wird die Lactid-Bindung nicht aufgehoben, wohl aber beim Zusammentreffen mit starken, freien Basen.

Wir halten es nicht für unmöglich, dass es uns bei einiger Vorsicht gelingen wird, die Diaterebinsäure selbst zu isoliren, und sind im Augenblick damit beschäftigt, das Vorhandensein der alkoholischen Hydroxylgruppe in dieser Säure mit unzweifelhafter Gewissheit nachzuweisen. Ob die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe, welche bei der Bildung der Brenzterebinsäure austreten, so wie in der Formel angenommen, oder umgekehrt vertheilt sind, wird sich schwer entscheiden lassen; jedoch spricht die Leichtigkeit, mit welcher sich ein Mol. Kohlensäure abspaltet, dafür, dass die beiden Carboxylgruppen,

wie in der Isobernsteinsäure, der Aethylmalonsäure etc., die sich ebenso verhalten, mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. — Nach unseren bisherigen Erfahrungen findet die Bildung lactidartiger Anhydride nur bei denjenigen Säuren mit Leichtigkeit statt, bei welchen die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, und wir waren längere Zeit geneigt, auch für die Diaterebinsäure eine derartige Constitution anzunehmen; allein dann lassen sich die ganz glatt verlaufenden Processe nicht in so einfacher Weise erklären, wenigstens nicht, wenn man in der Brenzterebinsäure doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome und nicht unvollständige Sättigung eines Kohlenstoffatoms annehmen will.

Die obigen Formeln der Diaterebinsäure und Terebinsäure werfen auch einiges Licht auf die Constitution des Terpentinöls. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass die beiden Methylgruppen der Terebinsäure als zwei Seitenketten im Terpentinöl schon enthalten sind, da es noch unwahrscheinlicher ist, dass die eine derselben bei der Oxydation gebildet werde, wird man fast zu der Annahme genöthigt, dass das im Terpentinöl wohl unzweifelhaft enthaltene Propyl bei der Oxydation unangegriffen geblieben sei. Dann aber ist dieses Propyl, und folglich auch das im Cymol aus Terpentinöl, nicht normales Propyl, sondern Isopropyl. Vielleicht ist das Terpentinöl ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe, von denen der eine reines Propyl, der andere Isopropyl enthält, vielleicht beruht darauf zum Theil das verschiedene Verhalten der Terpentinöle von verschiedenem Ursprung und die Ursache, weshalb sich diese zur Darstellung der Terebinsäure nicht alle gleich gut eigenen. Dass das Cymol von verschiedenem Ursprung normales Propylmethylbenzol enthalte, haben die Versuche von Fittica (diese Ber. VII, 323) mit Sicherheit ergeben; dass sie aber ausschliesslich daraus bestehen, kann durch die bis jetzt publicirten Arbeiten wohl schwerlich als bewiesen angesehen werden.

Tübingen, den 30. April 1874.

---

191. H. Hlasiwetz: Ueber das Oroselon.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Im 7. Heft dieser Berichte, S. 564 führt v. Gorup-Besanez den Nachweis, dass die krystallisirten Bestandtheile der Wurzeln von *Imperatoria ostruthium* und *Peucedanum officinale* nicht, wie man bislang geglaubt hatte, identisch sind. Statt des gesuchten Imperatorins erhielt er aus der Meisterwurzel eine neue Verbindung von der empirischen Formel $C_{14} H_{17} O_2$, das „Ostruthin", und er schliesst seinen interessanten Bericht mit den Worten:

„Jedenfalls wird man zugestehen müssen, dass die Fundamente, auf welchen die Lehre vor der Identität des Peucedanins und Imperatorins ruht, ziemlich unsichere sind, sowie dass eine Wiederaufnahme des Studiums beider Körper an der Zeit ist. Eine solche behalte ich mir vor."

Es sei mir erlaubt, hieran die Mittheilung zu knüpfen, dass eine Untersuchung des aus dem Peucedanin (und dem Athamantin) abscheidbaren Oroselons mich schon längere Zeit beschäftigt. Aus einem, hierüber bereits am 24. Februar d. J. im hiesigen chemisch-physikalischen Verein gehaltenen und in das Protokoll der Sitzung aufgenommenen Vortrag führe ich heute nur die für die Constitution dieser Verbindung maassgebendste Thatsache an, dass sie bei der Behandlung mit Kalihydrat in der Hitze ganz glatt in Resorcin und Essigsäure zerfällt. Man hat nämlich:

$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_4}_{\text{Oroselon.}} + \underbrace{2H_2O} = \underbrace{2C_6H_6O_2}_{\text{Resorcin.}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}}$$

Es dürfte demnach wohl gerechtfertigt erscheinen, wenn ich für die Untersuchung des Peucedanins, die ich bald abschliessen zu können hoffe, die Priorität in Anspruch nehme.

Wien, 1. Mai 1874.

---

192. H. Hlasiwetz und J. Habermann: Ueber das Gentianin.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 4. Mai.)

Das krystallisirte Gentianin (auch „Gentisin" genannt) ist eine dem Maclurin sehr nahe verwandte Verbindung.

Es lässt sich durch schmelzendes Aetzkali leicht zerlegen in eine der Protocatechusäure isomere Säure $C_7H_6O_4$, in Phloroglucin $C_6H_6O_3$ und in Essigsäure.

Wien, 1. Mai 1874.

Correspondenzen.

193. A. Henninger, aus Paris, 29. April 1874.

Academie, Sitzung vom 13. April.

Die HH. Christofle und Bouilhet zeigen Kunstgegenstände aus Bronze mit sehr schöner Patina von den verschiedensten Farben vor. Sie erzielen diese Färbungen theils durch Oxydation des Kupfers oder gewisser Legirungen, theils durch Sulfuration.

Hr. Truchot hat in der Ackererde der Limagne d'Auvergne und in den Mineralwassern sehr bedeutende Mengen Lithium nachgewiesen. Die dortigen Pflanzen enthalten meistentheils Lithium, einige sogar in bedeutender Menge.

Hr. Truchot bedient sich zur annähernden Bestimmung des Lithiums des Spectralapparates, indem er einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit an einem Platindrahte verdampft und die Intensität der rothen Linie Li_α und die Zeitdauer, während welcher dieselbe sichtbar ist, ermittelt; andererseits stellt er eine Reihe titrirter Chlorlithiumlösungen von steigendem Gehalt dar und ermittelt er unter denselben Umständen vergleichsweise die Stärke und die Zeitdauer der Linie Li_α.

Hr. H. Lescoeur hat einige übersaure Salze untersucht.

Kaliumquadrisulfat $K^2S^4O^{13}, 6H^2O$. Entsteht beim Auflösen des neutralen Salzes in heisser Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten in grossen, perlmutterglänzenden Blättern; es schmilzt bei 61° und verliert erst bei 235° Wasser. An der Luft zerfliesst das Salz und wird beim Auflösen in Wasser zerlegt.

Natriumquadrisulfat $Na^2S^4O^{13}, 6H^2O$. Wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet es grosse, verwachsene Prismen, die bei 90° schmelzen und bei 220° Wasser verlieren.

Kaliumtriacetat, $C^2H^3KO^2, 2C^2H^4O^2$, scheidet sich in schönen zerfliesslichen Blättern ab, wenn man 5 Th. Kaliumacetat in 8 Th. Eisessig auflöst und erkalten lässt. Es besitzt die Dichte 1.47, schmilzt bei 112° und verliert den Ueberschuss der Essigsäure bei 170°.

Natriumtriacetat $C^2H^3NaO^2, 2C^2H^4O^2$. Man löst 1 Th. Natriumacetats in 6 Th. siedenden Eisessigs und erhält beim Erkalten lange, biegsame Nadeln. Das Salz besitzt die Dichte 1.34, schmilzt bei 127° und verliert bei 150° Essigsäure.

Wie bekannt, können Thonerde und Kieselsäure in alkalischer Lösung nicht zusammen bestehen; sondern es fällt eine Verbindung von SiO^2, Al^2O^3, Na^2O und H^2O von bestimmter Zusammensetzung nieder, während der Ueberschuss von Kieselsäure und Thonerde in Lösung bleibt. Wendet man jedoch einen sehr grossen Ueber-

schuss Alkali an, so löst sich der Niederschlag wenigstens theilweise wieder auf. Hr. H. A. Chatelier sucht nun darzuthun, dass alsdann Kieselsäure und Thonerde nicht eigentlich gelöst sind, sondern sich in colloïdaler Lösung befinden. Wird eine solche Lösung dialysirt, so gehen Alkali, ein grosser Theil der Thonerde und nur wenig Kieselsäure durch die Membrane, während auf dem Dialysator ein weisses Pulver, das Kieselsäure und Thonerde enthält, zurückbleibt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. April.

Hrn. E. Bourgoin ist es gelungen, die Tribrombernsteinsäure darzustellen, indem er Brom bei Gegenwart von viel Wasser auf Bibrombernsteinsäure einwirken lässt. Bei Anwendung trockener Substanzen findet die Einwirkung erst bei 200° statt, und man erhält nur Producte tiefer Zersetzung; bei Gegenwart von einer der Bibrombernsteinsäure gleichen Wassermenge ist die Reaction bei 180° vollständig, und es entsteht alsdann, wie Hr. Bourgoin früher gezeigt, hauptsächlich Tetrabromäthan $C^2H^2Br^4$ und Kohlensäure.

Wendet man endlich auf 1 Th. Bibromsäure 4 Th. Wasser an, so wirkt das Brom schon bei 102—103°, und es bildet sich neben Tetrabromäthan Tribrombernsteinsäure und Bibrommaleïnsäure.

Die Tribrombernsteinsäure, $C^4H^3Br^3O^4$, bildet dünne Krystallblätter, die nicht hygroscopisch sind und sich in Wasser leichter lösen, als die Bibrombernsteinsäure. 100 Th. Wasser lösen bei 17° 7.68 Th. Tribrombernsteinsäure und 2.04 Th. Bibromsäure. Sie löst sich auch in Alkohol, wird aber sehr leicht ätherificirt; in Aether ist sie ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in feinen Krystallen. Sie schmilzt noch nicht bei 180° und wird bei 200° zerstört.

Wird Tribrombernsteinsäure mit Wasser über 100° erhitzt, so zerfällt sie in Bromwasserstoff und eine Säure, welche die Eigenschaften der Bibrommaleïnsäure $C^4H^2Br^2O^4$ Kekulé's besitzt.

Hr. Fordos hat die Einwirkung verschiedener Salzlösungen (Na^2SO^4; NaCl; NO^3K; NO^3NH^4; $CaSO^4$) auf Blei bei Gegenwart von Luft untersucht; in allen Fällen wurde das Blei stark angegriffen, die Lösungen wurden alkalisch, enthielten freie Basis und geringe Mengen Blei gelöst, während sich gleichzeitig ein Absatz bildete, der aus Bleicarbonat und dem der Säure entsprechenden basischen Bleisalze bestand.

Bei natürlichen Wässern bleibt die Flüssigkeit im Anfange neutral und besitzt alsdann kein Blei in Lösung; aber es bildet sich ein Absatz, der Bleicarbonat, Calciumcarbonat etc. enthält. Solange das Wasser noch Calciumcarbonat enthält, bleiben die Erscheinungen dieselben; ist jedoch alles Calciumsalz durch die gebildeten Bleisalze

niedergeschlagen, so wirken die anderen Salze des Wassers, letzteres wird alkalisch und bleihaltig.

Hr. Grimaux legt der Gesellschaft seine Arbeit über die Tribrompyrotraubensäure vor, worüber ich letzthin schon berichtet habe.

Hr. Ch. Friedel hat die Versuche von Hrn. Lagermark (diese Berichte VI, 1211) über das Bromjodäthylen wiederholt und ist zu einem ganz anderen Resultate gelangt. Hr. Lagermark hatte angegeben, dass das durch Einwirkung von Aethylen auf ein Gemenge von Brom und Jod dargestellte Bromjodäthylen C^2H^4BrJ von den zwei schon bekannten Körpern derselben Zusammensetzung, welche Reboul aus gebromtem Aethylen und Jodwasserstoff erhalten hatte, verschieden sei. Die Existenz von 3 isomeren Verbindungen C^2H^4BrJ ist nach den heutigen Theorien nicht möglich, und da eine einzige gut festgestellte Thatsache genügt, um die schönste Theorie in Frage zu stellen und sogar zu stürzen, so war es wohl der Mühe werth, die Angaben des Hrn. Lagermark dem Prüfsteine neuer Versuche zu unterwerfen. Hr. Friedel hat zu diesem Zwecke Aethylen unter den verschiedensten Bedingungen auf ein Gemenge von Brom und Jod oder auf reines Bromjod einwirken lassen und immer dabei Bromäthylen und einen Körper, der bei 163° siedet und farblose, bei 28° schmelzende Krystalle bildet, erhalten. Diese Substanz ist jedenfalls mit dem Körper Lagermark's identisch, der nach diesem Chemiker bei 25°.5 schmilzt, aber bei 150° sieden soll. Da nun das Bromjodäthylen Reboul's bei 162° siedet, so stimmen beide Verbindungen in ihrem Siedepunkte überein. Bleibt der Schmelzpunkt. Herr Reboul hat seinen Körper als Flüssigkeit beschrieben: wenn man aber bedenkt, dass sich bei Einwirkung von HJ auf C^2H^3Br nur eine kleine Menge Bromjodäthylen bildet, während die Hauptmasse des Productes aus dem isomeren Bromjodäthyliden besteht, wenn man ferner die Thatsache hinzuzieht, dass die Scheidung dieser beiden Körper durch fractionirte Destillation nicht vollständig ist, und dass geringe Mengen einer flüssigen Verbindung die Krystallisation eines festen Körpers bedeutend erschweren, so wird man auf die Verschiedenheit in der Aggregatform kein Gewicht legen und den Körper Reboul's als nicht ganz reines Bromjodäthylen, identisch mit der von Lagermark bereiteten Substanz betrachten.

Derselbe Chemiker hatte beobachtet, dass sich beim Behandeln von seinem Bromjodäthylen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung das Jodacetin des Glycols $C^2C^4J.OC^2H^3O$ bildet; Hr. Friedel hat auch diese Reaction wiederholt, kann sie aber nicht bestätigen; es bildet sich Jodoform in grosser Menge; aber bis jetzt ist es nicht gelungen, Jodacetin aus dem Reactionsproducte zu isoliren. Dieser Nichterfolg entspringt vielleicht daraus, dass die Reaction nicht ganz unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde.

Academie. Sitzung vom 20. April.

Hr. Berthelot legt der Akademie eine umfangreiche Abhandlung über die Wärmeconstanten der verschiedenen Cyanverbindungen (Cyanide, Doppelcyanide, Ferrocyanverbindungen etc) vor. Er entwickelt sodann in einer zweiten Abhandlung die Bildungswärme der Cyanverbindungen von den Elementen aus. Diese sehr interessante Arbeit gestattet leider keinen gedrängten Auszug, und ungern sehe ich mich genöthigt, auf das Original zu verweisen.

Hr. Fordos berichtet über die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Blei (siehe oben).

Die HH. P. P. Dehérain und H. Moissan haben eine Reihe Versuche über die Respirationserscheinungen der Pflanzenblätter unternommen und ziehen folgende Schlussfolgerungen:

Die von den Blättern im Dunkeln ausgegebene Kohlensäuremenge nimmt mit der Temperatur zu.

Die von den Blättern ausgegebene Menge Kohlensäure kann der von den Thieren mit kaltem Blute ausgeathmeten Kohlensäuremenge an die Seite gesetzt werden.

Die Blätter absorbiren im Dunkeln ein grösseres Volumen Sauerstoff, als sie Kohlensäure abgeben.

Die Blätter fahren fort, Kohlensäure auszugeben, wenn man sie in eine von Sauerstoff ganz freie Atmosphäre bringt.

Hr. G. Gustavson berichtet über Tetrajodkohlenstoff und Hr. Radziszewsky über die Verwandlung von Phenylpropyl in Phenylallyl; beide Arbeiten sind schon in diesen Berichten erwähnt (1874, p. 128 und 143.)

Hr. Blondlot führt Versuche an, aus welchen hervorgeht, dass die Färbung des schwarzen Phosphors nicht der Gegenwart von Arsenik, wie Hr. Ritter angegeben (diese Berichte VI, 190), zuzuschreiben ist, sondern von einer sehr geringen Menge Quecksilber herrührt.

Hr. Pellet zeigt durch eine Reihe von Versuchen, dass reiner Wasserstoff neutrales oder schwach angesäuertes Silbernitrat nicht verändert, während dasselbe Gas alkalisches Silbernitrat, wie man es durch Schmelzen und nachheriges Auflösen erhält, reducirt, und dies um so mehr, je alkalischer die Lösung ist; Temperaturerhöhung beschleunigt die Reduction. Ferner ist Wasserstoff ohne Einwirkung auf saures Silbernitrat, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme.

Hr. A. Millot beschreibt eine Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Versuche über die Bildung der löslichen Phosphate bei der Behandlung des Tricalciumphosphats mit Schwefelsäure.

Hr. Millot schliesst aus diesen Untersuchungen, dass man den Grund der Retrogradation, (d. h. der Abnahme an löslicher Phosphor-

säure mit der Zeit) der Superphosphate mit genügender oder sogar überschüssiger Schwefelsäure nicht in der Bildung von Dicalciumphosphat suchen muss; sondern dieselbe ist durch die Bildung eigenthümlicher Phosphate der Thonerde und des Eisenoxyds bedingt, welche Hr. Millot bald ausführlich beschreiben will.

Hr. Bourgoin berichtet über Tribrombernsteinsäure (siehe oben).

Hr. Bouchardat hatte bei der Hydrogenation des Trauben- und Milchzuckers neben Mannit und Dulcit Isopropylalkohol erhalten; er hat nun denselben Alkohol in einigen Gährungsproducten (Buttersäure- und Milchsäure-Gährung, Gährung der Wässer in den Stärkefabriken) aufgesucht, aber weder Isopropylalkohol, noch Trimethylcarbinol, sondern nur primäre Alkohole, hauptsächlich Propylalkohol, aufgefunden, Die fractionirte Destillation dieser Producte bietet, wie bekannt, grosse Schwierigkeiten dar, und trotzdem dass Hr. Bouchardat in ziemlich grossem Maassstabe gearbeitet hat, ist es ihm nicht gelungen, die Alkohole zu trennen; er hat sie durch ihre Oxydationsproducte mit Chromsäure charakterisirt.

Hr. Salleron reclamirt die Priorität für das von Hrn. Duclaux letzthin angegebene Verfahren der Alkoholbestimmung durch Ermitteln der Grösse des Tropfens der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Hr. G. Champion giebt folgendes Verfahren zur Bereitung der Salpetersäureäther der verschiedenen einatomigen und polyatomigen Alkohole. Er löst den Alkohol unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung in Schwefelsäure und lässt diese Flüssigkeit in eine Mischung von Schwefelsäure und, je nach der Natur des Alkohols, mehr oder weniger concentrirter Salpetersäure einfliessen. Er hat so Cetylnitrat und Myricylnitrat, welche respective bei 76° und 61° schmelzen, bereitet. Die Anzahl der Salpetersäurereste NO^3, welche der Alkohol aufnimmt, ist immer seiner Atomigkeit gleich.

Pyrogallol und Eisenchlorid geben eine rothbraune Lösung, welche, wie Hr. Jacquemin beobachtet, bei Zusatz einer Basis oder des Salzes einer organischen Säure sich in eine schön blaue Flüssigkeit verwandelt. Hr. Jacquemin beschreibt nun genau die Erscheinungen, welche jede einzelne alkalische oder erdalkalische Basis und die Salze einiger organischen Säuren hervorbringen, und schlägt die Mischung von Pyrogallol und Eisenchlorid zur Bestimmung der Alkalinität einer Flüssigkeit vor; sie soll empfindlicher als Lakmus sein. Es ist mir nicht möglich, jedes einzelnen Versuches hier zu gedenken.

194. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2443. W. R. Lake, London. (Für G. E. Harding, New-York.) „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 15. August 1872.

Der Prozess bezweckt die Darstellung von Feineisen und Stahl direkt aus den Erzen, und soll dies durch Einführung von Verbrennungsgasen und überhitztem Wasserdampf bewerkstelligt werden.

2446. A. R. Arrott, St. Helens, England. „Sodafabrikation."

Datirt 16. August 1872.

Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) wird in Wasser gelöst und in Lösung mit Kohlensäure oder Natriumbicarbonat behandelt; es bildet sich Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) und Soda, welche letztere durch fractionirtes Krystallisiren abgeschieden wird.

Das Dinatriumphosphat wird durch Schmelzen mit Kochsalz — zwei Aequivalente des ersten auf etwas mehr als ein Aequivalent des letzteren — unter Zutritt von Wasserdampf wieder in das dreibasische Salz übergeführt.

2456. E. T. Hughes, London. (Für E. Langen, Cöln.) „Zucker-Raffination."

Datirt 17. August 1872.

Der Syrup wird, nachdem er durch Eindampfen auf die erforderliche Consistenz gebracht worden, in Zellen mit beweglichen Böden gefüllt und erkalten gelassen. Wenn der Syrup fest geworden, entfernt man die Böden der Zellen und bringt dann diese in eine geeignete Centrifugalmaschine. Sobald der grösste Theil des in den Poren des Zuckerklumpens enthaltenen Syrups ausgeschleudert worden ist, nimmt man die Zellen aus der Maschine, verschliesst sie mit den Bodendeckeln und placirt sie in ein mit reiner, gesättigter Zuckerlösung gefülltes, hermetisch verschliessbares Gefäss, das mittelst einer Pumpe luftverdünnt gemacht werden kann. Die nunmehr mit Zuckerlösung getränkte nasse Masse wird ein zweites Mal in die Centrifugalmaschine gebracht und, wenn hier aller Flüssigkeit beraubt, in warmen Stuben getrocknet.

Das oben beschriebene Waschen mit gesättigter Zuckerlösung muss in manchen Fällen, namentlich wenn der Syrup von Rüben stammt, wiederholt werden.

[Dieser Prozess ist sehr ähnlich, nicht zu sagen ganz gleich, dem von Tsherikowsky unter 1229/1872 patentirten, S. 772, Bd. VI. der „Berichte" angeführten Verfahren. Anm. des Berichterstatters.]

2476. A. Deiss, Plaistow, England. „Ausziehen von Fett, Harz u. dgl. aus Thier- und Pflanzenstoffen."

Datirt 20. August 1872.

Das Extractionsmittel ist Schwefelkohlenstoff in Dampfform.

2487. Young, Scott & Stephens, Musselburgh und Leith, Schottl. „Gasfabrikation."

Datirt 21. August 1872.

Das Wesentliche des Verfahrens ist, dass die aus der Retorte kommenden Destillationsprodukte in ein mit den Coaksrückständen einer vorhergegangenen Operation gefülltes, auf Rothgluth erhitztes Gefäss geleitet werden. Auf diese Weise wird der grösste Theil der condensirbaren Destillationsprodukte in permanentes Gas verwandelt.

2491. C. F. Sebille, Paris. „Beton."

Datirt 22. August 1872.

Der Patentinhaber schlägt vor, die zwei (longitudinalen) Hälften eine Drainageröhre aus verschiedenem Materiale herzustellen; für die obere Hälfte wäre ein poröser Stoff, für die untere ein wasserdichter zu nehmen.

Das poröse Beton besteht aus:

Flusssand	88	Theile,
Gastheer (trocken)	12	-

das wasserdichte aus:

Sandiger Thon	60	Theile,
Feiner Flusssand	25	-
Gastheer	15	-

Mit geringen Veränderungen mag man das Material auch für Filtermedia benutzen, wofür vorgeschlagen werden:

Gewaschener Flusssand . . .	75	Theile,
Holzkohle	15	-
Holztheer	10	-

Die Bestandtheile werden innig gemengt und in die gewünschten Formen gepresst.

2497. J. R. Wright und A. Alexander, Sheffield. „Entschwefeln von Roheisen."

Datirt 22. August 1872. P. P.

Die Entschwefelung mag im Gange der Ueberführung des Rohmetalles in Feineisen oder Stahl stattfinden, und wird zu diesem Zwecke der Charge in Siemens' Rotirofen oder Bessemer's Converter Manganoxyd oder ein Manganerz zugesetzt.

2499. J. Thornton, Cleckheaton, England. „Verwerthung von Eisenfeil- und Eisendrehspänen."

Datirt 22. August 1872.

Die Späne etc. werden unter Zuhülfenahme von Wasser zu Ziegeln geformt, längere Zeit an der Luft gelassen, um zu oxydiren, dann getrocknet und ausgeschmolzen.

2518. W. Lochhead, Glasgow. „Verwerthung von Asbest."

Datirt 24. August 1872.

Es wird vorgeschlagen, Asbest, ähnlich dem Espartogras oder anderen Pflanzenfasern, zu Brei zu mahlen und solchen, mit geeigneten Materialien vermengt, zu Papiermaché, Filz etc. zu verarbeiten, oder, mit Thon vermengt, als Wärmenichtleiter für Dampfkessel, Heisswasserröhren u. dgl. zu verwenden.

2528. J. F. Parker und A. Wade, Birmingham. „Gasfabrikation."

Datirt 26. August 1872.

Die zu destillirende Kohle wird zu Pulver reducirt und mit etwa ihrem halben Gewicht ebenfalls pulverisirtem Aetzkalk innig vermengt in die Retorten geladen. Es wird eine grössere Menge von Gas erhalten, als wenn man Kohle für sich allein destillirt, und es soll dasselbe auch höhere Leuchtkraft besitzen.

Dieser Prozess mag auch mit irgend einem flüssigen Kohlenwasserstoff vorgenommen werden, nur wendet man hier den Aetzkalk in Stücken an, die man, mit der Flüssigkeit getränkt, in Retorten auf Rothgluth erhitzt. Das flüssige Destillationsprodukt wird, bevor man es der üblichen Reinigung unterwirft, durch ein zweites rothglühendes Gefäss passiren gelassen, um mechanisch mitgerissene Dämpfe zu Gas zu resolviren.

2529. **H. A. Dufrené, Paris und London. (Für F Sacc, Neuchatel, Schweiz.) „Conservirung von Früchten."**

Datirt 26. August 1872.

Die zu conservirenden Früchte werden in einem aufrechten Gefässe in Schichten gelagert, je zwei derselben durch eine Schicht gepulverten weissen Zuckers von einander getrennt und mit Alkohol von 80° Gay-Luss. übergossen. Nach zwölf Stunden stürzt man das verschlossene Gefäss um und lässt für weitere 12 bis 72 Stunden maceriren — die Dauer der Maceration ist von der Fruchtart abhängig. Die Frucht wird schliesslich abtropfen gelassen und getrocknet. Auf 4 Pfd. Frucht werden 2 Pfd. Zucker und 2 Pfd. Alkohol empfohlen.

2538. **General Scott, Ealing, England. „Behandlung von Cloakenstoffen."**

Datirt 26. August 1872.

Patentinhaber benutzt den Umstand, dass Dolomit den grössten Theil seines Kalkes und nur wenig Magnesia an Wasser abgiebt, in solcher Weise, dass er so gewonnenes Kalkwasser zum Niederreissen der in Cloakenwässern suspendirten festen Partikeln verwendet und die zurückbleibende Magnesia in Phosphat überführt, das nachher zum Binden des in der klaren Cloakenflüssigkeit gelösten Ammoniaks dient. Diese letztere Operation ist Gegenstand eines unter 849/1872 specificirten Patentes.[1])

Das erwähnte Kalkpräcipitat wird calcinirt resp. destillirt, wodurch zu verschiedenen Zwecken brauchbare Theerprodukte und eine für Deodorisirung und Entfärbung sehr gut geeignete poröse Masse erhalten werden.

2569. **B. W. Gerland, Macclesfield, und E. Johnson, Sydenham bei London. „Bereitung vegetabilischer Kohle."**

Datirt 29. August 1872.

Sägemehl, ausgenützte Gerberlohe, Seetang, Haidekraut oder trockenes Waldlaub wird mit Thonerde gemengt und gebrannt. Die resultirende poröse Kohle ist für Filtrations- und Absorptionszwecke geeignet. Die Specification beschreibt insbesondere die Verwendung dieser Kohle zum Filtriren der Cloakenwässer.

2572. **W. R. Lake, London. (Für J. H. Bloodgood, New-York.) „Schutz-Composition für Schiffsböden."**

Datirt 29. August 1872.

Die Schutzmittel sind die üblichen, Arsenik und Grünspan; neu ist die Benützung des in der Destillation von Palmöl bleibenden gummösen Rückstandes zum Anmachen jener Substanzen. Die Zusammensetzung der Anstrichcomposition ist:

Palmöl-Destillationsrückstand .	4	Gth.
Grünspan	9	"
Arsenik	18	"
Terpentinöl	7	"
Leinsaamenöl	7	"

Eine Mischung von 75 Gewichtstheilen genannten Destillationsrückstandes und 25 fein gepulverten Schiefers auf Papier oder Filz aufgetragen, liefert ein gutes wasserdichtes Material für Dachbedeckung u. s. w.

2573. **J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes, Engl. „Condensation und Reinigung von Salzsäuregas."**

Datirt 29. August 1872.

Zur besseren Verdichtung, resp. Absorption der bei der Fabrication von Glaubersalz frei werdenden Salzsäure wird diese durch mit benässten Coaks gefüllte Thürme und

[1]) Diese Ber. VI, 272.

nachher durch syphonartig gewundene Röhren geleitet. Vor dem Eintritte in die Thürme wird dem Salzsäuregas Schwefelwasserstoffgas zugeführt, durch welche Beimischung Arsenchlorid in festes Schwefelarsen verwandelt und schweflige Säure zu Schwefel reducirt wird.

2576. G. Spencer, London. (Für E. White, New-York.) „Reinigung von Leuchtgas."

Datirt 30. August 1872.

Die Reinigung soll durch eigenthümliche Vorrichtungen — Gitter- und Drathnetzwerk im Innern der Reinigungsröhren — zu Stande gebracht werden.

2596. Hargreaves und T. Robinson, Widnes, Engl. „Eindampfen von Salzsoole."

Datirt 31. August 1872.

Die in nur dünnen Schichten auf den Boden einer Kammer eingeleitete Soole wird durch heisse Luft zur Trockne gebracht. Zweck dieses Verfahrens ist, die Bildung grösserer Krystalle (die bei Pulverisiren zu viel Staub machen und bei plötzlicher Anwendung von Hitze decrepitiren) zu verhüten.

(Diese Zubereitung des Salzes ist wohl nothwendig für die von den Patentinhabern befolgte Darstellungsweise von Glaubersalz [1]), wo das der Schwefligsäure auszusetzende Kochsalz vorerst zu kleinen Klumpen geformt wird. Anm. des Berichterstatters.)

2614. R. W. Gerland, Macclesfield, Engl. (Für H. und E. Albert, Biebrich, Deutschl.) „Darstellung von Phosphorsäure und Phosphaten."

Datirt 8. September 1872.

Irgend ein natürlich vorkommendes, eisen- und thonerdehaltiges Phosphat wird mit kalter, verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die kalte, verdünnte Säure löst bloss den phosphorsauren und kohlensauren Kalk, lässt aber Thonerde, Eisen, Kiesel und Fluorverbindungen ungelöst zurück.

2619. F. R. H. Protherae, Lydney, Engl. „Papierbrei.

Datirt 8. September 1872.

Ausgenützte Gerberlohe mit Aetznatron unter Druck behandelt, liefert ein vortreffliches Material als Beimengung zu Papierbrei, wenn man die Operation in innen verzinnten Gefässen vornimmt.

2630. Pollard, Schofield und Butel. London. „Verarbeitung von Eisenoxyd aus Gaswerken."

Datirt 4. September 1872.

Eisenoxyd, das zur Reinigung von Leuchtgas verwendet worden war, wird mit Kalkmilch angerührt, um daraus die Cyanverbindungen auszulösen.

2638. J. Drevet, Paris. „Hydraulischer Beton."

Datirt 5. September 1872.

Ein schnell erhärtender und dauerhafter hydraulischer Beton wird erhalten durch Vermischen von Kochsalz, Sand, hydraulischem Cement und etwas Eisenoxyd. Das Gemenge wird folgendermaassen zubereitet: 8 Kilogr. Kochsalz werden in 8 Litres Wasser gelöst, diese Lösung mit 200 Litres Wasser, dem ein wenig Eisenoxyd beigegeben worden, verdünnt, und in diese Mischung nun trägt man See- oder Fluss-

[1]) Pat. Spec. 1788/1871, diese Berichte V, 164.

sand ein, bis das Ganze fest geworden; 4 Gewichtstheile so präparirten Sandes vermengt man innig mit 1 Theil irgend eines hydraulischen Cementes und formt zu Blöcken u. dergl.

Der gebildete Beton muss rasch verarbeitet werden, da er schon 38 oder 40 Minuten nach der Operation des Vermischens fest zu werden anfängt.

2644. J. Harvey, Vera, auf Jamaica. „Zuckerfabrikation."

Datirt 5. September 1872.

Der Saft wird in einer ersten Reihe von Pfannen geklärt, in einer zweiten concentrirt und schliesslich in sogenannten „Granulirpfannen" in festen Zucker verwandelt.

Die Pfannen für die zwei ersten Operationen sind parallelepipedische, doppelwandige, mittelst Dampfes geheizte Kästen, von deren Böden zahlreiche senkrechte, oben verschlossene Röhren aufsteigen, in welche der Dampf unten eintritt.

Die Granulirpfanne ist der Form nach ein cylindrischer Trog, oberhalb dessen eine mit Schaufeln versehene revolvirende Trommel angebracht ist, welche den concentrirten Syrup in der Pfanne ergreift und, zu dünnen Fäden ausgesponnen, aufwindet. Pfanne und Trommel sind doppelwandig, um mit Dampf geheizt zu werden.

2648. A. C. und A. Duncan, Manchester. „Türkischrothfärben."

Datirt 6. September 1872.

Das Specifische des Verfahrens ist, dass bloss jene Seite des Stoffes, die mit Krapp, Alizarin u. s. w. gefärbt oder bedruckt werden soll, gebeizt wird.

2649. Meister, Lucius und Brüning, Höchst bei Frankfurt a./M. „Künstliches Alizarin."

Datirt 6. September 1872.

Gereinigtes, zwischen 207° und 210° schmelzendes Anthracen wird in Thon- oder emaillirten Eisengefässen mit einem Viertel seines Gewichtes Kaliumbichromat und zwölf Gewichtstheilen Salpetersäure von 1.05 spec. Gew. etwa drei Stunden lang erhitzt. Das resultirende rohe Anthrachinon wird in 6 Theilen kochender Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. gelöst; man ist vollständiger Lösung sicher, wenn eine Probe nach Abkühlen kein Anthrachinon absetzt. Die Lösung enthält nunmehr Mononitroanthrachinon, welches durch Zusatz von Wasser als gelber Niederschlag abgeschieden wird.

Das gewaschene und getrocknete Mononitroanthrachinon wird mit 9 bis 12 Gewichtstheilen Aetznatronlösung von 1.3 — 1.4 spec. Gew. in geeigneten Gefässen auf 170 — 220° C. erhitzt. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure keine weitere Vermehrung an Niederschlag mehr zeigt. Die abgekühlte Masse wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und der Farbstoff aus dem heissen Filtrate durch eine Säure niedergeschlagen. Der braungelbe Niederschlag kann nach Auswaschen sogleich zu Färbzwecken verwendet werden.

Reines Alizarin kann man durch Extraction mit Aether u. s. w. erhalten.

Der am Filter bleibende Rückstand der alkalischen Masse; hauptsächlich aus Anthrachinon bestehend, kann wieder nitrirt und so weiter verarbeitet werden.

Die saure Mutterlösung des Mononitroanthrachinons und die Säure, welche durch Condensiren der beim Oxydiren des Anthracens zu Anthrachinon sich verflüchtigenden Dämpfe gewonnen wird, können natürlich wieder benutzt werden

2667. E. Ross, London. (Für R. Dawson, Colombo auf Ceylon.) „Verwerthung des Kaffeestrauches."

Datirt 9. September 1872.

Ganz dasselbe ist schon unter 724/1872 patentirt worden [1]).

---

[1]) Diese Berichte VI, 150.

2687. **B. B. Standen, Blackheath bei London. „Behandlung von Abtrittstoffen."**

Datirt 11. September 1872.

Die Stoffe werden mit Schwefelsäure neutralisirt, und den resultirenden Schlamm trocknet man in von erhitzter Luft durchstrichenen Kammern ein.

Die Specification beschreibt auch eigenthümlich construirte Abtritte, die nichts weniger als practisch sind.

---

195. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Band 172. Heft 1.)

Schiff, Hugo. Ein Condensationsprodukt des Glyoxals. S. 1.
Habermann, J. Verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren. S. 9.
Derselbe. Ueber die Oxydationsprodukte des Amylums und Paramylums mit Brom, Wasser und Silberoxyd. S. 11.
Bunge, G. Ueber den Natrongehalt der Pflanzenaschen. S. 16.
Annaheim, J. Ueber Oxysulfobenzid und einige neue Derivate desselben. S. 28.
Hecht, Otto, und Strauss, Julius. Ueber das normale Hexylen und einige Derivate desselben. S. 62.

II. Journal für praktische Chemie.

(Band 9. Heft 2, 3, 4, 5.)

Genth, F. A. Ueber Korund, seine Umwandlungen und die ihn begleitenden Mineralien. S. 49.
Wibel, F. Die Constitution des Knochenphosphates, insbesondere die Existenz und Bildung einer basischen Verbindung: $Ca_3 P_2 O_8 + x Ca O$. S. 113.
Weddige, Anton. Ueber einige schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure. S. 132.
Carstanjen, E. Synthese des Oxaluramids (Oxalan). (Vorläufige Mittheilung.) S. 143.
Wiedemann, G. Ueber die Bildungsverhältnisse der Basen und Säuren. S. 145.
Donath, Jul. Ueber die bei der sauren Reaction des Harns betheiligten Substanzen. S. 172.
Stein, W. Ueber die Entleuchtung der Flammen durch Stickstoff und andere Gase. S. 180.
Bach, O. Ueber den Nachweis von Aloë und ähnlichen Bitterstoffen. S. 188.
Boettger, Rud. Ueber Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf electrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten Palladiumbleches. S. 193.
Troost und Hautefeuille. Notiz über Palladiumwasserstoff. S. 199.
Schenk, R. Ueber Viertel-Phosphornickel. S. 204.
Schneider, R. Ueber neue Schwefelsalze. S. 209.
Volhard, J. Ueber eine neue Methode der maassanalytischen Bestimmung des Silbers. S. 217.
Macaluso, D. Untersuchungen über die galvanische Polarisation durch Chlor und Wasserstoff. S. 225.
Henry, L. Untersuchungen über Derivate des Glycerins. S. 231.
Petersen, Theodor. Zur Kenntniss der triklinen Feldspathe. S. 237.
Gawalovsky, A. Ueber bequemes Pulvern von chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden. S. 240.

III. Dingler's polytechnisches Journal.

Kick, Fr. Ueber das Aetzen von Eisen und Stahl. S. 40.
Prime in Easton (U. S. A.) Das chilenische Verfahren zur Amalgamation der Silbererze. S. 46.
Bode. Ueber die Auswahl der Röstöfen zur Schwefelkies-Verbrennung bei der Schwefelsäure-Fabrication. S. 54.
Griessmayr. Ueber das Lupulin. S. 67.

IV. Archiv für Pharmacie.

(1874, Februar.)

Flückiger, F. A. Einige Bedenken in Betreff der Pharmacopoea Germanica (Schluss). S. 97.
Hanbury, Dan. Ueber Pareira Brava. S. 109.
Bohlig, E. Maassanalyse der Schwefelsäure und des Chlors zum Zwecke einer quantit. Prüfung der Pottasche. S. 122.
Bischoff, F. B. Chemische Untersuchung thüringischer Schiefer aus der Nähe von Lehesten. S. 130.
v. Schlagintweit-Sakünlünski, Herm. Ueber Nephrit nebst Jadeit und Saussurit im Künlün-Gebirge. S. 138.
Caro, Ludw. F. Ueber die Constitution kalkhaltiger Eisenwässer und die Existenz des Calciumbicarbonates. S. 145.
Mylius, E. Zweckmässiger Bürettenverschluss. S. 151.
Brown, Campbell. Ueber die Butter. S. 152.

V. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.

(Band 68, Heft 4, 5.)

Struve. Ueber einige Erscheinungen des Ozons, Wasserstoffhyperoxyds und salpetrigsauren Ammoniaks. S. 432.
Linnemann. Ueber die beim Zusammentreffen von Aceton, Brom und Silberoxyd entstehenden flüchtigen Fettsäuren. S. 437.
Günsberg. Ueber die Untersalpetersäure und die Constitution der salpetrigsauren Salze. S. 498.

VI. Revue scientifique.

(No. 42.)

Schützenberger. La levûre de bière. p. 981.

VII. Comptes rendus.

(No. 12, 13, 14.)

Berthelot. Etude thermique des phénomènes de la dissolution; réaction de l'eau sur l'acide azotique. p. 769.
Croullebois. Réponse aux observations critiques de M. H. Ste-Claire Deville sur une méthode pour la détermination des densités de vapeur. p. 805.
Troost et Hautefeuille. Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins. p. 807.
Kolb. Recherches sur la formation du superphosphate de chaux. p. 825.
Clermont. Recherches sur les trichloracétates et leurs dérivés. p. 848.
Béchamp. Sur la matière colorante rouge du sang. p. 850.
Jannetaz. Sur l'emploi du bisulfate de potasse $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}2SO^3$ pour la distinction des sulfures naturels. p. 852.
Oechsner et Pabst. De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone. p. 905.
de Fontenay. Sur le bleu égyptien. p. 908.

Pierre et Puchot. Recherches expérimentales sur l'acide sulfurique bihydraté. p. 940.
Duclaux. Sur un nouveau procédé pour l'étude et le dosage de l'alcool des vins. p. 951.
Troost et Hautefeuille. Densité de l'hydrogène combiné aux métaux. p. 968.
Schützenberger. Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal. p. 971.
Grimaux, Sur les dérivés bromés de l'acide pyruvique. p. 974.
Crolas. Modifications apportées à la préparation du fer réduit par l'hydrogène dans le but de l'obtenir complètement pur. S. 977.

VIII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 8.)

Duclaux, Lechartier et Raulin. Note sur l'épaillage chimique de la laine. p. 337.
Clève. Recherches sur l'erbium et sur l'yttrium. p. 344.

IX. Moniteur scientifique Quesneville.

(Mars, Avril.)

O'Sullivan. Sur les produits de transformation de l'amidon. p. 210.
Vohl. De l'emploi du savon dans l'industrie textile. p. 217.
Nitsche. Notice sur la glycérine. p. 222.
Pasteur. Etude sur la biere. Nouveau procédé pour la rendre inaltérable. p. 225.
Lagrange. Fabrication et raffinage du sucre. p. 230.
Morton, H., et Carrington Bolton. Sur les spectres de fluorescence et d'absorption des sels d'uranium. (Suite et fin.) p. 305.
Morton, H. Relations fluorescentes des sels basiques d'oxydes d'uranium. p. 318.
Kopp, A. Sur la réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux dans l'analyse quantitative des minérais de fer. p. 320.
Wyss. De l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté. p. 321.
Witt. Sur l'emploi du prussiate jaune de potasse desséché en place du cyanure de potassium pour la préparation de composés cyanurés organiques. p. 322.
Kopp, E. Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne. S. 195 und 325.
Knowles, Sir J.-C. Sur une méthode ayant pour but le raffinage de la fonte de fer et sa transformation en fer ou en acier. p. 334.

X. Journal of the chemical society.

(March. 1874.)

Chandler Roberts. On the preparation of standard trial plates to be used in verifying the composition of coinage. p. 197.
Hannay. On a specific gravity apparatus for temperatures other than atmospheric. p. 203.
Gladstone and Tribe. Researches on the action of the Copper-zinc couple on organic bodies. — On Jodide of allyl. p. 208.
Bolas. On ferrous anhydrosulphate. p. 212.
Schenk. On tetranichelous phosphide. p. 214.

XI. Annales des Mines.

(VII. sér. T. IV. 5. livr. d. 1873.)

Troost, L., et Hautefeuille, P. Recherches sur les fontes riches en silicium.
Amiot. Memoire sur les méthodes d'exploitation des couches puissantes de houille en France.

XII. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

(Bd. XXI. 5. Lief.)

v. Renesse. Die Explosionen schlagender Wetter auf der Zeche Neuiserlohn.
Hampe. Qualification wismuthhaltiger Bleie zur Bleiweissfabrication.
Engelhardt. Schutz gusseisernet Röhren gegen die Einwirkung saurer Wasser durch Cementüberzug.
Hampe. Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.

Berichtigung:

No. 6. Seite 377, Zeile 3 v. u. lies: „Jodquecksilberkalium: Hellgelbe, flockige Fällung. Ferrocyankalium: Weisse, milchige Trübung . . . .“ statt: „Jodquecksilberkalium: Weisse, milchige Trübung . . . .“

Nächste Sitzung: Montag, 11. Mai.

Sitzung vom 11. Mai 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:
Richter, Chemiker, Charlottenburg,
Hans Jahn, stud. chem., Hafenplatz 10;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:
Leopold Lenz, Professor in Iglau,
J. A. Grosshans in Rotterdam, 371 Hoog Straat,
Julius Mauthner in Wien (Laboratorium des Prof. Ludwig, Academiestr. 12),
George Christopher in London, University College,
Paul Belon de Ballu in Odessa (Universität).

Hr. A. W. Hofmann theilt mit, dass ihm ein Auszug aus den Verhandlungen des Vereins deutscher Ultramarinfabrikanten zugegangen sei, welcher die Mitglieder der Chemischen Gesellschaft interessire. Hr. Dr. R. Hoffmann, Fabrikdirector in Marienberg bei Bensheim (Hessen) habe dem Verein vorgeschlagen, Geldmittel anzuwenden zur Aussetzung von Preisen für Lösung von Aufgaben, welche die allgemeinen Interessen des Vereins berühren, insbesondere

1) für die beste wissenschaftliche und experimentelle Arbeit über die Verbindungsweise des Schwefels im Ultramarin und dessen chemische Constitution;
2) für die beste Vorrichtung zur Verhütung von Staub in Ultramarin-Mühlwerken.

Zur Motivirung seines Antrages übergehend, glaubt Hr. Dr. R. Hoffman, dass es Angesichts der Mittel, die dem Vereine zu Gebote stehen, wünschenswerth sei, im Interesse der Wissenschaft Preise für Arbeiten auszusetzen, die dieser sowohl, wie der Ultramarinfabrikation zu Gute kämen. Nachdem man im Princip diesem Antrage zugestimmt, wird nach einer Debatte, an der sich die HH. Dr. Leverkus, Büchner, Hoffmann und v. Waitz betheiligten,

beschlossen, dass „für die beste wissenschaftliche und experimentelle Arbeit über die Verbindungsweise des Schwefels im Ultramarin und dessen chemische Constitution" ein Preis von 1000 Reichsmark auszusetzen, und durch den Verein deutscher Ultramarinfabriken auf den 1. Januar 1876 öffentlich in verschiedenen Blättern auszuschreiben sei.

Hr. A. W. Hofmann legt ferner Vorschläge der Vieweg'schen Verlagsbuchhandlung betreffs einer einheitlichen Bezeichnung der neuen Maasse und Gewichte vor, deren Wichtigkeit es angemessen erscheinen lässt, durch Abdruck in diesen Berichten ihre Verbreitung zu fördern.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Handwörterbuch der Chemie. Elfte Lieferung. Herausgegeben von v. Fehling. Braunschweig 1874. (Im Auftrage des Herausgebers von der Verlagshandlung.)

Gmelin-Kraut: Handbuch der Chemie. III. Band von Jörgensen. 9. u. 10. Liefg. Heidelberg 1873. (Im Auftrage des Verf. von der Verlagshandlung.)

Drechsel: Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen. Leipzig 1874. (Vom Verf.)

Schwanert: Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten. 2. Aufl. Braunschweig 1874. (Vom Verf.)

Hemilian: Ueber die Sulfoderivate der normalen Buttersäure. Inaug.-Diss. Göttingen 1873. (Vom Verf.)

Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a./M. 1872/73. (Von Hrn. Prof. Boettger.)

Polytechnisches Notizblatt. No. 8, 9. (Vom Herausgeber Hrn. Boettger.)

Angelo Pavesi ed Ermenegildo Rotondi: *Relazione dei lavori eseguiti nel laboratorio chimico della stazione di prova presso la scuola d'agricoltura in Milano. Anno* 1872—73. *Milano* 1874.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 17, 18.
Deutsche Industriezeitung. No. 18, 19.
Neues Repertorium der Pharmacie. Heft 4.
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1874. Januar, Februar.
Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. 1873. Novbr., Decbr.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 7.
Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten in Prag. Vereinsjahr 1873/74.
Revue scientifique. No. 44, 45.
Moniteur scientifique. Mai.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 17.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 9.
Archives des sciences phys. et nat. No. 196. (*Avril.*)
Journal of the Chemical society. April.
The American Chemist. No. 10.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. 212. Heft 2.
Comptes rendus. Tome LXXVIII bis No. 18.

Mittheilungen.

196. C. Rammelsberg: Ueber die Krystallform und die molekularen Modificationen des Selens.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Form der kleinen braunrothen Selenkrystalle, welche sich aus einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff absetzen, ist durch Mitscherlich genau bestimmt worden. Er fand sie zwei- und eingliedrig, und gab ihnen eine solche Stellung, dass das Axenverhältniss $a:b:c = 1.62:1:1.60$ und der Winkel der schiefen Axen a und $c = 75^0\,54'$ ist. Obgleich nun die Isomorphie von Selen und Schwefel äusserst wahrscheinlich war, liess doch die Beobachtung eine solche mit dem durch Schmelzen krystallisirten Schwefel nicht erkennen, und Mitscherlich hat auch nicht weiter versucht, diese Anomalie aufzuklären. Und doch ist dem berühmten Entdecker der Isomorphie der Formenzusammenhang hier nur durch Zufall entgangen. Macht man nämlich seine Horizontalzone der Selenkrystalle zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche, seine basische Endfläche zu einer entsprechenden vorderen, so bleiben die Parameterverhältnisse der Flächen sehr einfach, und man erhält $a:b:c = 0.99:1:1.27$ und den Axenwinkel $= 89^0\,15'$. Nun sind nach Mitscherlich's Bestimmungen diese Werthe beim zwei- und eingliedrigen Schwefel $= 0.99:1:1.00$ und $84^0\,14'$, die Axen a bei beiden Elementen so nahe gleich, dass das verticale rhombische Prisma beider nur um 2′ differirt, während die Axen c sich $= 4:5$ erhalten.

Schwefel und Selen sind mithin isomorph.

Eine Bestätigung liegt in den isomorphen Mischungen von Schwefel und Selen, deren Formen vom Rath neuerlich untersucht hat. Enthalten sie auf 1 At. Selen bis 4 At. Schwefel, so haben sie die Form des Selens. Bei 5 At. Schwefel tritt die zweigliedrige Schwefelform auf.

Geschmolzenes Selen liefert nach dem Erstarren amorphes (glasiges) Selen, welches bei 90° unter Wärmeentwickelung in graues, körniges, metallisches Selen sich verwandelt. Beide unterscheiden sich durch Farbe, elektrisches und thermisches Verhalten, durch Dichte und Löslichkeit. Das amorphe löst sich in Schwefelkohlenstoff und die daraus erhaltenen Krystalle sind ebenfalls löslich in jenem; das metallische Selen aber ist unlöslich. Bei 100° verwandeln sich auch die Selenkrystalle in diese unlösliche Modification.

Die concentrirte dunkelrothe Auflösung von Selenkalium oder Selennatrium scheidet an der Luft eine schillernde Haut von blättrigen schwarzen, mikroskopischen Selenkrystallen ab. Auch sie sind in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Während das Vol.-Gew. des amorphen Selens = 4.30, das des rothen krystallisirten = 4.46 – 4.51 ist, hatten Graf Schaffgotsch für das graue 4.80, Hittorf und Mitscherlich für das schwarze dieselbe Zahl gefunden, was Letzteren bewog, beide für ident zu erklären.

Neumann hat gelegentlich der specif. Wärme des Selens das Vol.-Gew. des grauen viel geringer, zu 4.40 angegeben und dies veranlasste mich zur Wiederholung der früheren Bestimmungen über Vol.-Gew. und Löslichkeit der Selenmodificationen.

Die Angaben über die Löslichkeit derselben sind dadurch bestätigt; blos das Verhältniss von Selen und Schwefelkohlenstoff scheint veränderlich, insofern 1 Th. von jenem bei 20° in 1376 — 2464 — 3746 Th. des letzteren gefunden wurde.

Amorphes Selen hat ein Vol.-Gew. von nahe 4.30

Graues metallisches finde ich im Mittel vielfacher Wägungen = 4.50.

Schwarzes blättriges wiegt 4. 80

Neumann's Angabe für das graue ist dadurch bestätigt; das graue und das schwarze sind also nicht identisch, und wir kennen somit vier Modificationen:

		Vol.-Gew.	
1)	Amorphes	4.3	Roth, löslich.
2)	Zwei- u. eingliedrig krystallisirtes	4.46 — 4.5	Roth, löslich.
3)	Körniges	4.4 — 4.5	Grau, unlöslich.
4)	Blättriges	4.8	Fast schwarz, unlöslich.

Die erste und zweite gehen bei 90 — 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

Eine Parallele zwischen Selen und Schwefel ist hiernach leicht zu ziehen.

---

197. Victor Meyer und J. Locher: Untersuchungen über die Constitution der Nitrolsäuren.

(Neunte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns[1]) durch Versuche zu zeigen gesucht, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroäthan entstehende Aethylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3$ eine Acetylverbindung sei, und dass sie aus dem Nitroäthan $CH_3 \cdots CH_2 \cdots NO_2$ durch Oxydation zu $CH_3 \cdots CO \cdots NO_2$ und darauf folgende Anlagerung von NH entstehe, wie es die Formel

[1]) Diese Berichte VII, S. 425

$$CH_3 - -CO - -NO_2 . NH$$

ausdrückt.

Ist diese Ansicht richtig, so dürfen offenbar nur solche Nitrokörper Nitrolsäuren zu liefern im Stande sein, welche die Gruppe $- -CH_2 - -NO_2$ enthalten, d. h. nur die Nitroderivate primärer Alkoholradicale; die secundärer und tertiärer können alsdann keine Nitrolsäuren geben.

Um diese Frage zu behandeln, schien die Untersuchung der beiden isomeren Nitropropane besonders geeignet; normales Nitropropan, $CH_3 - -CH_2 - -CH_2 . NO_2$, sollte eine Nitrolsäure geben, Pseudonitropropan, $CH_3 - -CHNO_2 - -CH_3$, dagegen keine.

Der Versuch hat diese Voraussetzung völlig bestätigt, und zwar in einer einigermassen frappanten Art; die Bildung einer Nitrolsäure ist nämlich ein so charakteristischer Vorgang, dass derselbe im Reagensrohr in wenigen Augenblicken beobachtet und durch alle seine Stadien verfolgt werden kann. Löst man z. B. im Reagensrohr nur einen Tropfen Nitroäthan in wässrigem Kali, fügt Kaliumnitritlösung und dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, so tritt die so characteristische blutrothe Färbung auf, die bei weiterem Säurezusatz verschwindet, und die Flüssigkeit giebt, mit Aether geschüttelt, ein Extract, welches, auf eine flache Uhrschale gegossen, diese in wenigen Secunden mit einer prachtvollen eisblumenähnlichen Krystallisation bedeckt.

Genau das gleiche Verhalten zeigt das normale Nitropropan; auch hier genügt ein einziger Tropfen, um die blutrothe Färbung der Flüssigkeit und alsdann, beim Verdunsten des Aetherextractes, eine von der Aethylnitrolsäure nicht zu unterscheidende Krystallisation zu erhalten, die, trotzdem sie aus kaum 0.1 Gr. Nitropropan entstanden und also nur eine sehr geringe Gewichtsmenge darstellt, doch hinreicht, um die Uhrschale mit feinen, mehr als zolllangen, seidenglänzenden Nadeln zu überziehen. Diese zeigen genau das Verhalten einer Nitrolsäure, wie weiter unten besprochen.

Sind sonach die beiden primären Nitroverbindungen, Nitroäthan und normales Nitropropan, in ihrem Verhalten gegen salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure nicht von einander zu unterscheiden, so kann man sich andrerseits kein verschiedeneres Verhalten zweier Isomeren denken, als es das Pseudonitropropan, $CH_3 - -CHNO_2 - -CH_3$, gegenüber dem normalen Nitropropan zeigt. Dies zeigt sich besonders auffällig, wenn man die Versuche mit den beiden Nitropropanen neben einander unter den gleichen Bedingungen ausführt; löst man nämlich Pseudonitropropan in Kalilauge, fügt Kaliumnitritlösung und dann Schwefelsäure hinzu, so tritt durchaus keine rothe Färbung auf, vielmehr färbt sich die Flüssigkeit, aus weiter unten zu besprechenden Gründen, tief blau; schüttelt man nun mit Aether und lässt diesen auf einer Uhrschale verdunsten, so hinterlässt dieser keine

Spur einer Nitrolsäure, sondern nur eine kaum sichtbare Menge eines weissen Anflugs. Dagegen bemerkt man in der sauren, wässrigen Flüssigkeit die Abscheidung reichlicher Mengen eines weissen, festen Körpers, welcher das Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf das Pseudonitropropan darstellt. Dieser Körper hat mit den Nitrolsäuren durchaus nichts gemein. Während diese in Wasser und Aether sehr leicht löslich sind, löst sich der weisse Körper in Wasser gar nicht, in Aether nur spurenweise. (Diese Spur bewirkt den oben erwähnten weissen Anflug, der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt). Vor allem aber gehen ihm alle sauren Eigenschaften ab, denn er ist auch in Kali-, Natronlauge und Ammoniak unlöslich.

Propylnitrolsäure.

Als Ausgangsmaterial diente von Kahlbaum in Berlin bezogener normaler Propylalkohol. 150 Gr. Alkohol gaben 257 Gr. trocknes, rectificirtes Jodpropyl. 200 Gr. Jodpropyl und 228 Gr. Silbernitrit gaben, nach den Angaben von V. Meyer & Rilliet behandelt, 87.3 Gr. Gemisch von Nitropropan und Salpetrigsäurepropyläther, aus welchem, neben einer ziemlichen Menge des letzteren und einigen ganz geringen Mittelfractionen, 34.5 Gr. reines Nitropropan erhalten wurden. (Den Siedepunkt dieses Körpers haben wir, wie früher, bei 125—127° beobachtet.)

Die Darstellung der Propylnitrolsäure geschah bei den ersten Versuchen genau in der bei der Aethylnitrolsäure angegebenen Weise, durch Lösen des Nitropropans in Kali, Zusatz von Kaliumnitrit, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether; noch zweckmässiger erwies sich eine etwas modificirte Methode: Nitropropan ward unter ca. dem zehnfachen Volumen Wasser vertheilt und mit salpetriger Säure gesättigt; darauf wurde Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugegeben, gut umgeschüttelt, die blutrothe Lösung mit Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt und die gebildete Propylnitrolsäure mit Aether ausgeschüttelt. Wir erhielten so 80 pCt. des angewandten Nitropropans, d. i. 60 pCt. der theoretischen Menge an Propylnitrolsäure, während unter Anwendung von Kaliumnitrit, wie früher bei der Aethylnitrolsäure, eine wesentlich geringere Ausbeute erzielt wurde.

Auch hier verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$C_3 H_7 NO_2 + HNO_2 = H_2 O + C_3 H_6 N_2 O_3.$$

Die Propylnitrolsäure, durch freiwillige Verdunstung des Aethers in grossen Krystallen erhalten, wurde durch Abpressen und Umkryssallisiren aus Aether gereinigt.

Sie bildet, wie die Aethylnitrolsäure schwach lichtgelbe, in Wasser, Alkohol, Aether sehr lösliche Prismen, die leicht von beträcht-

licher Grösse erhalten werden können und dann, ähnlich dem Uranglase, eine bläuliche Fluoreszenz zeigen, die auch der Aethylnitrolsäure eigenthümlich ist. In Aetherdampf zerfliessen sie momentan. Wie die Uebereinstimmung aller Eigenschaften, so liess auch die Analyse dieselben als Homologes der Aethylnitrolsäure erkennen:

	Ber. für $C_3H_6N_2O_3$.	Gefunden.
C	30.51	30.10
H	5.08	5.09.

In ihren Reactionen gleicht sie ebenfalls der Aethylnitrolsäure zum Verwechseln; sie reagirt, wie diese, stark sauer; auf Zusatz von Alkalien färbt sie sich ebenfalls intensiv roth, beim Erwärmen für sich zersetzt sie sich unter stürmischer Entwickelung rother Dämpfe und hinterlässt eine saure Flüssigkeit, die, wie bei der Aethylnitrolsäure aus Essigsäure, hier wahrscheinlich aus Propionsäure besteht.

Auch nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) wirkt in derselben Weise wie bei der Aethylnitrolsäure; unter lebhafter Reaction zersetzt er die Propylnitrolsäure, es bildet sich Ammoniak und salpetrigsaures Salz, wobei ohne Zweifel als organischer Rest — wie bei der Aethylnitrolsäure Essigsäure — so hier Propionsäure entsteht:

$$C_3H_6N_2O_3 + H_2 + H_2O = NH_3 + NO_2H + C_3H_6O_2.$$

Da diese Zersetzungen bei der Aethylnitrolsäure genau studirt und durch analytische Resultate belegt sind, so erschien ein eingehenderes Verfolgen derselben, bei der Kostbarkeit des Materials, hier nicht mehr geboten. Genauer untersucht wurde nur die auch hier sehr glatt verlaufende:

Einwirkung der Schwefelsäure auf Propylnitrolsäure.

Wiederum zeigt sich vollkommenste Analogie: die Aethylnitrolsäure zerfällt, wie kürzlich nachgewiesen, mit Schwefelsäure glatt in Stickoxydul und Essigsäure; übergiesst man Propylnitrolsäure mit conc. Schwefelsäure, so tritt heftige Reaction ein, die auch hier durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure gemässigt wurde; es entweichen unter lebhaftem Schäumen Ströme von reinem Stickoxydul (ein glimmender Spahn wird in dem Gase sofort entflammt und verbrennt mit intensivem Glanze) und es hinterbleibt eine kaum hellbraun gefärbte Schwefelsäurelösung, welche die gebildete Propionsäure enthält. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wurde eine Lösung von Bariumpropionat erhalten, aus welcher durch Fällung das Silbersalz bereitet wurde. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, ergab dasselbe:

	Berechnet für propionsaures Silber.	Gefunden.
Ag	59.67 pCt.	59.65 pCt.

Die Reaction verläuft also, genau der Zersetzung der Aethylnitrolsaure entsprechend, nach dem Schema:

$$\underset{\text{(Propylnitrolsäure.)}}{C_3 H_6 N_2 O_3} = N_2 O + \underset{\text{(Propionsäure.)}}{C_3 H_6 O_2}.$$

Bei der grossen Uebereinstimmung in den Eigenschaften und Reactionen der beiden Homologen scheint es geeignet, auf die wenigen Unterschiede, die sie zeigen, besonders hinzuweisen:

Die Aethylnitrolsäure schmilzt, wie früher mitgetheilt, bei 82°. indem sie gleichzeitig in Essigsäure, Stickstoff und Untersalpetersäure (resp. Salpetrigsäureanhydrid) zerfällt. Die Propylnitrolsäure schmilzt bei 60°; entfernt man sie nach dem Schmelzen sogleich von der Wärmequelle, so erstarrt sie wieder krystallinisch (Unterschied von der Aethylnitrolsäure)· überlässt man sie aber nur wenige Secunden der Temperatur, bei der sie geschmolzen, so tritt die analoge Zersetzung unter stürmischer Gasentwickelung ein.

Die Propylnitrolsäure schmeckt süss, aber zugleich beissend; während der rein süsse Geschmack der Aethylnitrolsäure von dem des Zuckers nicht zu unterscheiden ist.

Ein characteristischer Unterschied zeigt sich bei der Abscheidung beider aus wässriger Lösung; die Aethylnitrolsäure schiesst aus schwach erwärmtem Wasser in glänzenden Prismen an; dagegen scheidet sich die Propylnitrolsäure daraus gern ölartig ab. Bringt man aber die so erhaltene Flüssigkeit in eine flache Schale, so krystallisirt sie bis auf den letzten Tropfen in seideglänzenden Nadeln, die sogleich den richtigen Schmelzpunkt 60° zeigen; doch erhält man sie, bei nicht zu schneller Krystallisation, aus Wasser auch häufig sogleich in Prismen. Die Salze der Propylnitrolsäure (so z. B. das als gelber Niederschlag fallende Silbersalz) zersetzen sich, wie die der Aethylnitrolsäure, äusserst rasch unter Abspaltung von Nitriten.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pseudonitropropan.

Diese Reaction, deren eingehende Behandlung wir einer späteren Abhandlung vorbehalten, soll heute nur soweit besprochen werden, als nöthig ist, um ihre vollkommene Verschiedenheit von der Reaction der salpetrigen Säure auf das normale Nitropropan zu zeigen.

Wie schon oben erwähnt, giebt eine alkalische Lösung von Pseudonitropropan, mit Kaliumnitritlösung und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, unter prachtvoller, tiefblauer Färbung der Flüssigkeit, einen weissen Niederschlag. Dieser wurde zur Reinigung mit Wasser, dann mit Kalilauge, endlich wieder mit Wasser ausgewaschen, und bildet, im Exsiccator getrocknet, ein blendendweisses, sandiges Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, auch von kaltem Aether fast nicht gelöst wird. Der Körper ist

aschenfrei. Sein Gewicht betrug 70 pCt. des angewandten Pseudonitropropans.

Höchst auffallend ist die Neigung dieses Körpers, blau gefärbte Flüssigkeiten zu erzeugen, ja man kann sagen, dass er nur im festen Zustande weiss, im flüssigen aber immer blau erscheint. Uebergiesst man das weisse Pulver desselben mit Alkohol oder Chloroform, so färben sich diese Flüssigkeiten sofort blau, jedoch nicht sehr intensiv, da sie in der Kälte nur wenig davon lösen; erwärmt man aber die alkoholische oder Chloroformlösung gelinde, so lösen sie den Körper reichlich und nehmen dann eine prachtvolle, reinblaue Farbe an, die der einer gesättigten Kupfervitriollösung gleicht. Aus dieser tief blauen Lösung scheidet es sich indessen beim Verdunsten wieder vollkommen weiss aus, und zwar in glänzenden Krystallen, die sich unter dem Mikroskope als farblose, durchsichtige, den Kalkspathrhomboëdern gleichende Individuen erweisen. Wasser fällt die Substanz aus der blauen alkoholischen Lösung in rein weissen Flocken, doch behält die wässrig-alkoholische Mutterlauge nach längerer Zeit einen bläulichen Schimmer. Beim Erwärmen für sich schmilzt der Körper, unter theilweiser Zersetzung, wiederum zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Diese Erscheinung erklärt wohl die bei seiner Entstehung auftretende Blaufärbung, da hier, durch die bei der Reaction gebildete Wärme, ein kleiner Theil der Substanz wie beim Erwärmen für sich zersetzt werden mag.

Die Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers, welcher nach seiner Bildung vielleicht der Formel $CH_3 \cdots C\begin{smallmatrix}NO_2\\NO\end{smallmatrix} \cdots CH_3$ entsprechen dürfte, beschäftigt uns gegenwärtig.

Zürich, den 8. Mai 1874.

---

198. Carl Jehn: Ueber Fällung von Thonerde mittelst Borax.

(Eingegangen am 5. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Lehrbücher der Chemie (z. B. Gmelin) geben an, dass beim Versetzen von Alaunlösung mit Boraxlösung, eine Fällung von borsaurer Thonerde entstehe. Dies ist nicht der Fall; es wird nur Thonerde gefällt und zwar quantitativ. Zahlen werde ich demnächst a. O. geben. Zweifelsohne wird zunächst Aluminiumhydrometaborat abgeschieden, das sich im *status nascendi* sofort zersetzt in Thonerdehydrat und freie Borsäure. Nach folgender Gleichung, Borax als eine Verbindung von Natriummetaborat und Metaborsäure betrachtet:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3[(NaBO_2, HBO_2)_2] =$$
$$3Na_2SO_4 + [Al_2(BO_2)_6, (HBO_2)_6],$$
$$Al_2(BO_2)_6, 6HBO_2 = Al_2H_6O_6 + 6B_2O_3.$$

Geseke, im Mai 1874.

199. H Schröder: Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

§ 1. An die Redaction von Poggendorff's Annalen und ebenso an die Redaction des Neuen Jahrbuchs für Mineralogie habe ich die Mittheilung gemacht, dass die Volume der Componenten und respective der Elemente jeder Verbindung im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen stehen. Es lassen sich alle Volume auf ein gemeinsames Maass zurückführen, von welchem sie vielfache Werthe mit ganzen Zahlen sind, wenn man nur der Thatsache Rechnung trägt, dass dieses Mass mit der Krystallform in engen Grenzen veränderlich ist. Für isomorphe Körper einer Gruppe ist es immer constant.

Ich erachte die merkwürdige Thatsache, dass die Volume der Componenten jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen, als die Folge einer Eigenschaft der Körper, die ich glaube aussprechen zu können, wie folgt:

Die Körper verbinden sich nur nach vielfachen Werthen mit ganzen Zahlen von gleichen Volumen.

Dies bildet, im Zusammenhang mit dem schon früher von mir aufgestellten Summationsgesetz und Condensationsgesetz, die Grundlage einer Volumtheorie.

Ich darf sie vorerst nur als Hypothese aufstellen; zur Theorie wird sie, wenn sie sich für eine sehr grosse Summe von Thatsachen bewährt haben wird. Die grosse Reihe übereinstimmender Belege, welche mir schon vorliegt, lässt mich hoffen, dass sie sich allgemein wird durchführen lassen. Doch kann dies nur nach und nach geschehen. Möge es mir daher gestattet sein, auch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine Reihe dahin gehöriger Thatsachen nach Massgabe, wie sie sich mir als zur Mittheilung reif darbieten, vorzulegen.

Die Einfachheit der Volumenverhältnisse wird zunächst bestätigt durch eine überaus grosse Zahl unzweifelhafter und vollkommener Isosterismen. Ich lege zunächst vor, den:

I. Isosterismus entsprechender Ammonium-, und Thallium-Verbindungen.

§ 2. Alle bis jetzt bekannten entsprechenden Ammonium- und Thalliumverbindungen erweisen sich nicht nur isomorph, sondern auch isoster, das heisst von gleichem Volum.

Die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen sind:

a) Ammoniumsulfat = $Am_2.SO_4$; $m = 132$. Rhombisch.

$s = 1.777$ Schröder; $v = 74.3$;
$s = 1.77$ Kopp; $v = 74.6$; } i. M. $v = 74.6$.
$s = 1.761$ Joule & Playfair $v = 75.0$;

Thalliumsulfat = $Tl_2\,SO_4$; $m = 504$. Mit ersterem rhombisch isomorph.

$s = 6.77$ Lamy; $v = 74.4$.

Beide sind isoster, d. h. von gleichem Volum.

b) Saures Ammoniumphosphat = AmH_2PO_4; $m = 115$.

$s = 1.779$ Schröder; $v = 64.6$;
$s = 1.758$ Schiff; $v = 65.5$.

Saures Thalliumphosphat = $TlH_2\,PO_4$; $m = 301$.

$s = 4.723$ Lamy und Descloizeaux; $v = 63.7$.

Beide Werthe sind offenbar gleich.

c) Ammoniumnitrat = $AmNO_3$; $m = 80$; rhombisch.

$s = 1.74$ Kopp; $v = 46.0$;
$s = 1.737$ Schröder; $v = 46.1$.

Thalliumnitrat = $TlNO_3$; m 266. Mit ersterem rhombisch isomorph.

$s = 5.8$ Lamy; $v = 46.0$.

Es sind dies alle bis jetzt beobachteten entsprechenden Ammonium- und Thallium-Verbindungen Sie sind alle isoster.

II. Isomorphismus und Isosterismus der Kohlensäure und der Salpetersäure.

§. 3. Im Supplementband VI von Poggendorff's Annalen S. 82, und specieller in einer demnächst in den Annalen der Physik erscheinenden Abhandlung, habe ich nachgewiesen, dass der Complexion CO_3 der rhombischen und rhomboëdrischen Carbonate, das Volum 22.6 bis 23.0, dem Ammonium und Thallium, in dem mit den rhombischen Carbonaten isomorphen Sulfat, das gleiche Volum 22.6 bis 23.0 zukommt. Es liegt nahe, in dem mit dem Carbonat und Sulfat rhombisch isomorphen Nitrat, das gleiche Volum für das Ammonium und Thallium anzuerkennen. Dann ergiebt sich aber:

$$AmNO_3 = TlNO_3 = 46.0 \quad (\S\,2).$$
$$Am = Tl = 23.0$$
$$\text{Vol } NO_3 = 23.0.$$

Nicht nur liegt hier ein sehr einfaches Verhältniss der Componentenvolume vor, sondern es stellt sich auch die merkwürdige Thatsache heraus, dass das Volum der Complexion NO_3 dem Volum der isomorphen Complexion CO_3 gleich ist. Da Kalium- und Ammoniumnitrat mit dem Arragonit, Natriumnitrat mit dem Kalkspath isomorph sind, so legt sich die Anerkennung der Thatsache nahe, dass

die Kohlensäure und die Salpetersäure nicht nur in einer Reihe von Verbindungen isomorph, sondern auch isoster sind.

Die Durchführbarkeit dieser Auffassung werde ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nachweisen.

Mannheim, 2. Mai 1874.

---

200. W. Hasenbach Ueber Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure.

(Eingegangen am 7. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachstehende Arbeit, ursprünglich zur eigenen Information unternommen, hatte zum Zweck, die Quellen der Salpetersäureverluste bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure zu studiren; es wurden im Verlauf derselben Resultate gefunden, die vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen, weshalb ich sie veröffentliche.

Die Verlustquellen der Salpetersäure beim Kammerprocess sind wahrscheinlich dreierlei Art.

Ein Theil derselben wird von der Kammersäure zurückgehalten.

Ein Theil geht in Folge mangelhafter Absorption im Gay-Lussac. Thurm, oder fehlerhafter Leitung des Processes in die Luft.

Ein Theil wird möglicherweise (und sogar wahrscheinlich) zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt.

Ich habe mich vorläufig nur mit dem in der Kammersäure absorbirten Theil beschäftigt.

Es handelte sich hierbei darum, eine genaue und nicht zu complicirte Methode der Salpetersäurebestimmung in der Kammersäure zu finden. Mit Vortheil glaubte ich zu diesem Zweck die Einwirkung von schwefelsaurem Ammon auf nitrose Schwefelsäure verwenden zu können, wenn es mir gelang, die Natur dieser Verbindung festzustellen.

Hierzu habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Eine Nitrose (Thurmsäure), die nach Gerstenhöfer's Methode untersucht, einen Salpetersäuregehalt, entsprechend 4.8 pCt. Natronsalpeter haben sollte, wurde mittelst einer Pipette unter eine Kalilauge von ca. 1.17 spec. Gew. derart geschichtet, dass die 1.7 schwere Säure sich auf dem Boden des Kolbens ansammelte. Lässt man die Nitrose sehr langsam und vorsichtig ausfliessen, so entwickelt sich bei der Reaction keine Spur von Stickoxyd.

In der erhaltenen Lösung sind die Salpetersäureverbindungen der Nitrose jedenfalls als salpetrigsaures Kali enthalten, und es lässt sich in ihr der Stickstoff nach der Methode von Siewert (Reduction mit Zinkstaub und Eisenfeile) sehr genau als Ammoniak bestimmen.

In 10 C. C. dieser Nitrose wurden so gefunden

I. 0.10619 Grm. Stickstoff,

II. 0.10620 - -

also in 2 Bestimmungen nahezu gleiche Resultate.

Dieser Stickstoffgehalt entspricht bei einem spec. Gew. der Nitrose von 1.7 einem Gehalt von 3.78 pCt. Chilisalpeter, durch Titriren mit chromsaurem Kali wurden gefunden 4.8 pCt., also ist die Tabelle, die Gerstenhöfer für die Werthbestimmung der Nitrose auf Grund dieser Titrirung giebt, nicht richtig.

Nachdem auf diese Weise der Stickstoffgehalt der Nitrose festgestellt war, wurde untersucht, in welcher Weise dieselbe sich mit schwefelsaurem Ammon zersetzt.

10 C. C. der Nitrose wurden mit ganz reiner, namentlich nitrosefreier Schwefelsäure von 1.66 spec. Gew. auf ca. 150 C. C. verdünnt, hierzu ca. 6 Grm. reines schwefelsaures Ammon gegeben, der Kolben luftdicht verschlossen, die Luft aus ihm durch Kohlensäure verdrängt, der Kolben unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure erhitzt und das sich entwickelnde Stickgas in einem Eudiometer mit Kalilauge aufgefangen.

Erhalten wurden 0.248528 Grm. Stickstoff.

Gefunden 220 C. C.

14° C. Temp.

732^{mm} Bar. Stand

in zwei mit einander fast übereinstimmenden Versuchen.

In der nitrosen Thurmsäure können die Salpeterverbindungen entweder als Untersalpetersäure, oder als salpetrige Säure, oder als ein Gemenge von beiden Verbindungen enthalten sein.

Im ersten Fall müsste die Umsetzung stattfinden nach der Gleichung:

$$3\,NO_2 + 4\,NH_3 = 6\,H_2O + 7\,N.$$

Im zweiten Fall nach der Gleichung:

$$N_2\,O_3 + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 4\,N.$$

Im ersten Fall müssten also $\frac{4}{7}$ der bei der Zersetzung mit schwefelsaurem Ammon gefundenen Stickstoffmenge, im zweiten Fall die Hälfte derselben, dem Stickstoff entsprechen, der in der nitrosen Säure enthalten ist.

Gefunden wurde durch directe Bestimmung (Ueberführen in Ammoniak) 0.10619 Grm. Stickstoff durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon

0.248528 Grm. Stickstoff,

$\frac{4}{7}$ hiervon giebt die Zahl 0.106512.

Eine zweite Nitrose in derselben Weise untersucht ergab:

Stickstoff direct bestimmt 0.0950 Grm.,

durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon 0.21628 Grm.

Gefunden 201 C. C. N
18° C. Temp.
710^{mm} Bar. Stand,
$\frac{3}{4}$ hiervon giebt 0.09272.

Es ist also hiermit bewiesen, dass die in der Thurmsäure enthaltene Stickstoffverbindung (jedenfalls eine Lösung der bekannten Kammerkrystalle) Untersalpetersäure und nicht salpetrige Säure, wie meistens angenommen wird, enthält.

Zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen in der Kammersäure war die Zersetzung mit schwefelsaurem Ammon ohne Weiteres nicht anwendbar. Es ist sehr wohl denkbar, dass die bedeutend schwächere Kammersäure (spec. Gew. von 1.54), die Stickstoffverbindungen in einer anderen Form enthält, vielleicht gar nicht als constante chemische Verbindung, sondern nur mechanisch beigemengt, zumal ihr bei der jetzt noch meist üblichen Zersetzung der Nitrose durch Dampf und Wasser eine Säure zugeführt wird, die die Salpeterverbindungen nicht mehr als Untersalpetersäure enthält, wie die oft blaue Farbe des zersetzten Nitrose-Ablaufes beweist.

Es musste daher erst die Natur der Stickstoffverbindungen festgestellt werden, in der sie in der Kammersäure enthalten sind.

Zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Kammersäure ist Siewert's Methode nicht mehr anwendbar, da man zu grosse Mengen in Arbeit nehmen müsste; ebenso wollte es nicht gelingen, die Salpeterverbindungen nach deren Ueberführen in Salpetersäure (durch chromsaures Kali) durch Destillation einer grösseren Menge von Kammersäure zu concentriren.

Nach Weber reducirt schweflige Säure die Stickstoffverbindungen nitroser Schwefelsäure zu Stickoxyd, aus dessen Menge sich der Stickstoffgehalt einer solchen Säure bestimmen lassen musste.

Um diese Methode zu prüfen, wurden 10 C. C. der Nitrose die 0.10619 Grm. Stickstoff in dieser Menge enthält, mit reiner Schwefelsäure von 1.66 spec. Gew. auf ca. 100 C. C. verdünnt, die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt, schweflige Säure durchgeleitet, die abziehenden Gase über eine Schicht glühender Kupferdrehspähne geleitet und über Kalilauge aufgefangen.

Erhalten wurden 0.10964 Grm.
Gefunden 98 C. C.
14° Temp.
725^{mm} Bar. Stand.

Die Methode ist also anwendbar.

Zu bemerken ist übrigens, dass die Nitrose durch schweflige Säure zwar vollkommen denitrificirt wird, die Reduction der Salpeterverbindungen dagegen nicht blos bis zu Stickoxyd, sondern zuweilen bis zur Bildung von Stickoxydul geht.

Diese für die Schwefelsäurefabrikation in letzter Zeit so wichtig gewordene Reaction, bedarf indessen noch einer genaueren Untersuchung; bei einigen vorläufigen Versuchen wurde sowohl Stickoxyd wie Stickoxydul erhalten, ohne dass indessen festgestellt wurde, unter welchen Verhältnissen das eine oder das andere hauptsächlich auftritt.

Zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Kammersäure wurden 400 C. C. Säure verwandt, und die Salpeterverbindungen in ihr durch schweflige Säure reducirt.

Gefunden wurde 0.0444 Grm. Stickstoff,
41 C. C.
18° Temp.
716^{mm} Bar. Stand.

Die Zersetzung der Nitrose erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Erwärmen sehr beschleunigt.

Mit schwefelsaurem Ammon zersetzt, gaben 400 C. C. dieser Kammersäure 0.09409 Grm. Stickstoff.

Gefunden 82 C. C.
9° Temp.
727^{mm} Bar. Stand,

¼ hiervon giebt 0.0403.

Durch Zersetzung mit schwefliger Säure gefunden 0.0445.

Also sind auch in dieser Kammersäure die Stickstoffverbindungen in der Form von Untersalpetersäure enthalten.

Dasselbe Resultat wurde bei 3 anderen in gleicher Weise untersuchten Kammersäuren gefunden, eine Reihe längere Zeit fortgesetzter Bestimmungen wird lehren, ob dasselbe für alle Verhältnisse des Kammerganges Gültigkeit hat.

Kammersäure, deren Stickstoff man durch Zersetzen mit schwefelsaurem Ammon bestimmen will, muss mit dem gleichen Volumen reiner Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew. versetzt werden, da sonst schon Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, während man die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt, stattfindet.

0.0445 Grm. Stickstoff in 400 C. C. Kammersäure entsprechen ca. 16.9 Grm. Chilisalpeter in Cubikfuss dieser Säure Nimmt man diesen Gehalt als Durchschnittsgehalt (bei den von mir ausgeführten Bestimmungen stellte er sich in der That fast als dieser heraus) so repräsentirt er bei einer Production von 60000 Ctr. 66° Schwefelsäure ein Quantum von ca. 38 Ctr. Chilisalpeter, d. i. ungefähr 6 pCt. des Salpeters, der zur Fabrikation dieser Säuremenge verbraucht wird.

Ich behalte mir diesen Gegenstand, namentlich die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrose, zur weiteren Untersuchung vor, und werde seinerzeit darüber berichten.

Heufeld, im Mai 1874.

201. C. Schorlemmer: Zur Geschichte des Chlorkalks.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Hr. F. Kopfer hat auf meine Veranlassung eine Untersuchung über die Einwirkung von Mineralsäuren auf Chlorkalk angefangen. Diese Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, und ich will hier nur Folgendes daraus erwähnen. Den Chlorkalk, welchen Hr. Kopfer bei seinen Versuchen benutzt, stellt er sich immer frisch aus zu Staub gelöschtem, gebrannten Marmor und möglichst von Salzsäure und Wasserdampf befreitem Chlor dar. Als er Produkte verschiedener Darstellung mit verdünnter Schwefelsäure destillirte, erhielt er stets ein Destillat, in welchem sich mit der schönen Wolters'schen Reaction eine beträchtliche Menge unterchloriger Säure nachweisen liess.

Diese Beobachtung zeigt, dass Göpner's letzte Behauptung ebenso unrichtig ist, als seine früheren. Die von Gay-Lussac vorgeschlagene Salpetersäure eignet sich selbstverständlich viel besser zur Darstellung wässriger unterchloriger Säure, als Schwefelsäure. Göpner's Einwurf, dass die Salpetersäure möglicherweise das freiwerdende Chlor oxydiren kann, ist ganz unhaltbar; denn zur Darstellung von Chlor benutzt man ja fast immer die Einwirkung oxydirender Körper auf Salzsäure, und eine Oxydation von Chlor findet nur statt in Gegenwart eines basischen Oxydes.

Wenn Göpner es unwissenschaftlich findet, dass ich mehr Vertrauen in die Angaben Gay-Lussac's habe als in seine eigenen, so ist das Geschmacksache, und wenn er sich darüber beklagt, dass ich ihn falsch verstanden habe, so hat er sich das Missverständniss selbst zuzuschreiben. Denn in seiner ersten Abhandlung sagt er: „der Bleichkalk kann nur, wie bereits mehrere Chemiker annehmen, das Produkt einer directen Aufnahme des Chlors durch den Kalk des Kalkhydrates, also nach der gegenwärtig üblichen Bezeichnung $CaOCl_2$ sein;“ und weiter heisst es: „der Vorgang bei der Zersetzung der bleichenden Verbindung des Bleichkalks mit Mineralsäuren ist einfache Abscheidung von Chlor unter Bildung des entsprechenden Kalksalzes.“ Aus diesen Sätzen soll man nun herauslesen, dass Göpner damit meint, er sei durch seine eigenen Forschungen zu derselben Auffassung des Chlorkalks gelangt, wie Odling.

Die Beweise für die Richtigkeit der Formel $CaOCl_2$, welche Göpner in der Einwirkung von Chlorkalk auf Essigsäure und Quecksilber findet, beweisen einfach Nichts. Denn ob man in die Gleichungen, welche die Reaction darstellen, diese Formel einführt oder ob man die Gleichung mit zwei multiplicirt und obige Formel in $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$ auflöst, an den Resultaten wird Nichts geändert; der einzige Unterschied ist, dass man im letzteren Falle das Calciumchlorid, das auf beiden Seiten figuriren würde, da es an der Reaction nicht Theil nimmt, weglassen kann.

202. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 11. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XI. Im letzten (7.) Hefte der Berichte veröffentlicht Mixter die Resultate einer im Berliner Universitäts-Laboratorium ausgeführten Untersuchung „zur Kenntniss der Abkömmlinge des Natriumessigäthers." Da seit letztem Herbste im hiesigen Universitäts-Laboratorium eine zu demselben Untersuchungskreise gehörende Reihe von Arbeiten in Ausführung begriffen ist, welche bereits in mehreren Richtungen zu nennenswerthen Ergebnissen geführt hat, so erlaube ich mir, der Gesellschaft kurzen Bericht zu erstatten.

Es ist bekannt, dass die von Frankland und Duppa gemachte und auch von mir gelegentlich der Arbeit von Noeldecke über die Reaction zwischen Essigester, Natrium und Monochloressigsäureester getheilte Annahme der Existenz eines Mono- und eines Dinatriumessigsäureesters sich nach Geuther's und theilweise auch Wanklyn's Untersuchungen nicht bestätigt hat. In dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf essigsaures Aethyl konnte neben Natriumäthylat nur Natriumacetessigsäureester $CH_3.CO.CHNa.CO.OC_2H_5$ aufgefunden werden. Wie durch die Einwirkung von Aethyljodür auf das Rohprodukt neben dem Aethylacetessigester auch ein Diäthylacetessigester, wie ferner die Ester der Buttersäure und Diäthylessigsäure entstehen konnten, hat Geuther zu erklären gesucht. Es ist ihm dabei faktisch gelungen, den Aethylacetessigester durch Erhitzen mit essigsaurem Aethyl und Natriumäthylat so zu spalten, dass buttersaures Aethyl entstand. Geuther giebt für den Process die Gleichung:

$$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5 + C_2H_3O.O.C_2H_5 + NaOC_2H_5 = 2C_2H_5.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_3O.ONa,$$

für andere ähnliche Vorgänge dagegen hypothetische Ausdrücke.

Dabei sind die verwickelten Umsetzungen der Arbeiten von Geuther, Frankland und Duppa, Noeldecke, L. Sesemann, wie neuerdings auch von Mixter noch in ein ziemliches Dunkel gehüllt. Dasselbe hat mich wiederholt gereizt, aufklärende Versuche in die Hand zu nehmen.

Ich konnte mich früher schon leicht davon überzeugen, dass die Geuther'sche Angabe, es entstehe aus Natrium und Essigäther neben Natriumäthylat nur Natracetessigester, vollkommen richtig ist. Als in neuerer Zeit eine grössere Anzahl junger, im hiesigen Universitäts-Laboratorium arbeitender Chemiker sich bereit erklärte, mich in den betreffenden Untersuchungen durch Uebernahme einzelner Parthien zu unterstützen, wurde die Frage energischer an die Hand genommen, wobei ich es mir zur persönlichen Aufgabe machte, die Vorgänge zunächst an sich auseinander zu legen und aufzuklären. Ich glaube,

dass mir dies gegenwärtig gelungen ist und dass nunmehr die sehr interessante, aber äusserst complicirte Methode der Essigsäureester-synthesen zu einer ausserordentlich glatten, willkürlich leitbaren geworden ist, welche sich nach den verschiedensten Richtungen ausbeuten lässt und die ausgedehntesten Perspectiven zur Darstellung von ein- und mehrbasischen gesättigten und ungesättigten organischen Säuren, Ketonsäuren, Oxysäuren, sowie von einfachen und Doppelketonen und ihren Derivaten bietet und in einem Maasse, wie kaum eine andere synthetische Methode in höherem Grade, ein ausserordentliches Gebiet der organischen Verbindungen beherrscht.

Die verwickelten Umsetzungen der bisher üblichen Verfahrungsweise werden sofort glatte, wenn man vom reinen Acetylessigester

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . OC_2 H_5$$

ausgeht. Beim Eintragen von Natrium löst sich dieses unter Erwärmung und Entwickelung von Strömen von Wasserstoffgas auf; da indessen das Produkt bald durch Ausscheidung einer festen Verbindung steif wird, so lässt sich bei Weitem nicht ein Atom Natrium einem Moleküle des Esters incorporiren.

Sehr vollständig dagegen verläuft die Reaction, wenn der Acetessigsäureester mit Flüssigkeiten verdünnt wird, auf welche Natrium nicht einwirkt, z. B. mit absolut reinem Aether oder noch besser mit krystallisirbarem, über Natrium rectificirtem Benzol. Von letzterem genügen 3 Vol. auf 1 Vol. des Esters, um die Reaction beim Benzolsiedepunkt am Rückflusskühler zu vollenden. Dabei wird von 1 Mol. Acetessigester fast ganz genau ein Natriumatom — nie mehr — aufgenommen. Der Vorgang entspricht also der Gleichung:

$$2\,CH_3 . CO . CH_2 . CO . OC_2 H_5 + Na_2 = H_2 + 2\,CH_3 . CO . CHNa . CO . OC_2 H_5 .$$

Man wendet zweckmässig etwas mehr Natrium an und giesst, sobald die Wasserstoffentwickelung aufhört, die klare warme Lösung des Natracetessigesters von dem Metallüberschusse ab.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Natriumverbindung mit den von Geuther angegebenen Eigenschaften theilweise aus, beim Verdunsten des Benzols bleibt sie schneeweiss und schwach seidenglänzend zurück. Der Natriumgehalt entspricht, nach von Hrn. Dr Conrad ausgeführten Bestimmungen, der Theorie (15.22 pCt. gegen 15.18 pCt.)

In diesen Natracetessigester lässt sich für das Metallatom jeder nicht allzu unbeständige organische Rest, dessen Halogenverbindung zur Einwirkung gebracht w l, in äquivalenter Menge einfügen, wenn das Halogen überhaupt in austauschungsfähiger Weise gebunden ist. Die so ausgeführten Synthesen sind ganz glatte und liefern direct fast chemisch reine Produkte der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHX \\ | \\ CO.O.C_2H_5, \end{array}$$

in welcher X einen einwerthigen oder den äquivalent wirkenden Theil eines mehrwerthigen organischen Restes bedeutet.

Zur ersten Constatirung dieses Vorganges wandte ich Jodäthyl an.

75 Grm. $CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$ wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit dem dreifachen Volumen reinen Benzols gemischt und auf einmal 14 Grm. Natrium hinzugegeben. Die Reaction wurde bald so heftig, dass das Benzol zum Sieden kam. Als dasselbe nachliess, erwärmte ich im Wasserbade bis zum Aufhören jeder Wasserstoffentwickelung, goss die Lösung von dem sehr geringen Natriumreste ab und fügte etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl hinzu, das Erhitzen am Rückflusskühler fortsetzend. In wenigen Minuten trat Trübung ein und nun schied sich allmälig und ruhig ein fein pulvriger Bodensatz von Jodnatrium aus. Nach etwa 6 Stunden war die Einwirkung soweit wie möglich vollendet. Dem erkalteten Reactionsgemische wurde nun zur Lösung des Jodnatriums Wasser zugesetzt und mit diesem tüchtig geschüttelt. In die wässerige Lösung war — wie sich zeigte — noch eine geringe Menge von natracetessigsaurem Aethyl unverändert übergegangen.

Die abgehobene Benzolschicht wurde zunächst auf dem Wasserbade von der grössten Menge Benzol befreit und dann über freiem Feuer fractionirt. Unter 100° ging noch etwas Benzol über, von 100 bis 180° destillirten nur wenige Gramme Flüssigkeit, von 180 bis 200° fast Alles und es blieb ein äusserst geringer, höher siedender Rest, welcher namentlich aus Dehydracetsäure bestand.

Bei neuer Rectification verschwand der zwischen 100 und 180° übergegangene Antheil fast vollkommen in den niedriger und höher siedenden Parthien. Dreimalige Fractionirung des zwischen 180 und 200° Uebergegangenen lieferte fast Alles zwischen 193 und 195°. und ich erhielt so 56 Grm. reines äthacetessigsaures Aethyl,

$$CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5.$$

Schneller verläuft die Umsetzung zwischen Natracetessigsäureester und Jodäthyl beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen auf 100 bis 120° und namentlich auch, wenn die Natriumverbindung als trocknes, benzolfreies Pulver mit Jodäthyl zur Reaction gebracht wird.

Ganz ebenso glatt verläuft der Vorgang, wenn man — statt Aethyljodür — Benzylchlorür, Benzoylchlorür, Monochloressigester u. s. w. anwendet.

In den Produkten dieser ersten Synthese kann — aber erst jetzt — ein zweites Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden. Mit Benzol verdünnter Aethacetessigester löst wieder fast genau ein Atom Natrium auf — nie mehr. Es bildet sich dabei Naträthacetessigester $CH_3 . CO . C(C_2 H_5)Na . CO . OC_2 H_5$, welcher wieder in zunächst gleicher Weise auf organische Haloide wirkt. Ich konnte so sehr leicht mit Hülfe von Aethylbromür relativ sehr viel Diäthacetessigsäureester $CH_3 . CO . C(C_2 H_5)_2 CO . OC_2 H_5$ von 208 bis 211° Siedepunkt darstellen. Nebenprodukte hatten sich auch hier nur in minimen Mengen gebildet, doch war ebenfalls wieder etwas Dehydracetsäure entstanden.

Selbstverständlich können auf diesem Wege auch zwei beliebig verschiedene organische Reste (x und y) eingeführt, also Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ Cxy \\ | \\ CO . OC_2 H_5 \end{array}$$

dargestellt werden.

Es kam nun weiter darauf an, zu erklären, wie in der Synthese von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Jodäthyl auf ein Gemenge von Natracetessigester und Natriumäthylat Diäthacetessigsäureester gebildet werden kann. Geuther erklärt den Vorgang wesentlich dadurch, dass die Aethylgruppe des Natriumäthylates bei Gegenwart von essigsaurem Aethyl in den Monäthylacetessigester einwandere. Nach meinen Versuchen aber spielt das Natriumäthylat dabei eine ganz andere Rolle, es setzt sich nämlich mit Acetessigester und Aethacetessigester direct zu deren Natriumderivaten und Aethylalkohol um.

40 Grm. reiner Acetessigester wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 22 Grm. vollkommen reinem, bei 200° im reinen Luftstrome von jeder Spur Alkohol befreitem, feingepulvertem Natriumäthylat gemengt. Sofort tritt deutliche Erwärmung ein. Unterstützt man die Reaction durch Wasserbadhitze, so destillirt eine, immer reichlicher zurücktropfende Flüssigkeit, deren Dämpfe im Kolbenhalse die constante Temperatur 78° zeigen. Als die Schnelligkeit des Zurücktropfens nicht mehr zunahm, wurde aus dem Oelbade abdestillirt. Das Thermometer im Dampf zeigte 78—79° constant. Da die Reaction vermuthlich nicht ganz vollendet, jedenfalls noch unverändertes Natriumäthylat zugegen war und dieses Alkohol gebunden enthalten

musste, so wurde schliesslich die Temperatur des Oelbades auf 170 bis 180° gebracht.

Die durch gute Kühlung condensirten Destillate wogen 14.4 Grm. Bei der Rectification begann das Sieden bei 65°, bis 70° gingen wenige Tropfen über, welche etwas Aceton enthalten. Weitaus die Hauptmasse destillirt zwischen 78 und 79° und ist absoluter Aethylalkohol. Zwei bis drei Tropfen höher Siedendes wurden im Fractionirkölbchen gelassen und wiesen sich als etwas unveränderter Acetessigester aus. Die Reaction zwischen diesem und Natriumäthylat verläuft demnach sehr glatt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + HOC_2H_5,$$

welche 14.1 Grm. Destillat erfordert.

Der feste Rückstand giebt beim Erhitzen mit Jodäthyl Jodnatrium und als Hauptprodukt Aethacetessigester

$$CH_3.CO.CH(C_2H_5)CO.OC_2H_5.$$

In gleicher Weise und unter denselben Erscheinungen aber reagirt Natriumäthylat auf Aethacetessigester. Fast reiner Aethylalkohol destillirt über, dem aber dem Geruche nach etwas Buttersäureester beigemengt ist, und Naträthylacetessigester bleibt im Rückstande:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHC_2H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNaC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + HO.C_2H_5.$$

Dass in Folge dieser so leicht verlaufenden Umsetzungen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Rohprodukt der Umsetzung zwischen Essigester und Natrium aus dem zuerst gebildeten Aethacetessigester und noch vorhandenem Natriumäthylat zunächst etwas Naträthylacetessigester und daraus Diäthylacetessigester entstehen muss, liegt auf der Hand.

Es handelte sich nun im Weiteren darum, die Spaltung der Ketonsäuren in Derivate der Essigsäure aufzuklären und bis zu möglichst glattem Verlaufe beherrschen zu lernen.

Geuther hat zu dieser Frage den oben erwähnten wichtigen Beitrag geliefert, indem er Aethylacetessigsäureester durch Erhitzen mit Aethylacetat und Natriumäthylat in Aethylessigester spaltete. Die

dafür gegebene, oben citirte Gleichung entspricht aber dem Vorgange jedenfalls nicht oder doch nicht ganz. Dieselbe bietet keinen Ausdruck für die stets sehr reichlich erfolgende Bildung der Dehydracetsäure in dem auch von Geuther erwähnten „dunklen harzartigen Rückstande.“ Zudem setzt sich, wie wir gesehen haben, Natriumäthylat mit Aethylacetessigester unter Bildung von Alkohol und Naträthylacetessigester um und die Spaltung verläuft, wie ich mich überzeugt habe, auch ohne Zusatz von essigsaurem Aethyl. Ich bin daher überzeugt, dass die fragliche Metamorphose im Wesentlichen auf eine Reaction zwischen den natriumfreien und natriumhaltigen Acetessigsäureestern hinausläuft, für welche mir die allgemeine Gleichung:

$$4\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ Cxy \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CxNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = \underset{\text{Dehydracetsaur. Natrium.}}{C_8H_7NaO_4} + 4\begin{array}{l} CHxy \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CxH \\ | \\ CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

in welcher x und y organische Reste, oder auch Wasserstoffatome bedeuten sollen, vorläufig der beste Ausdruck zu sein scheint. Ich bin eben damit beschäftigt, diese Gleichung experimental zu prüfen und werde die Ergebnisse demnächst mittheilen.

In folgenden kurzen Notizen mögen die bisherigen Resultate derjenigen Arbeiten Platz finden, welche von Assistenten und älteren Praktikanten des hiesigen Universitätslaboratoriums in gleicher Richtung ausgeführt worden, sowie auch eine Aufzählung der erst mit Beginn des Sommersemesters angefangenen Versuche angefügt sein.

XII. Hr. Dr. Conrad hat den Nachweis geliefert, dass reiner Acetessigester sich bei 3stündigem Erhitzen auf 230 bis 250° in zugeschmolzenen Glasröhren direct in essigsaures Aethyl und Dehydracetsäure spaltet. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren zeigt sich ziemlich starker Druck von CO_2 und wohl auch CO, was mit der Bildung brauner harziger Produkte im Zusammenhange stehen mag. Die Flüssigkeit liefert bei der Destillation sehr viel Aethylacetat, welches leicht vollkommen rein von 72° Siedepunkt erhalten wird. Dasselbe wurde zum Theil verseift und die Essigsäure als Silbersalz nachgewiesen. Aus den Rückständen wurde viel Dehydracetsäure in reinem Zustande (Schmelzp. 106°) gewonnen. Die Zersetzung erfolgt daher grösstentheils nach der Gleichung:

$$4\,CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 = C_8H_8O_4 + 4\,CH_3.CO.OC_2H_5.$$ [1])

[1]) Aethylacetessigsäureester zerfällt schwieriger. Bei 250° ist noch keine Veränderung wahrzunehmen, dieselbe tritt aber bei 300° in analoger Richtung ein.
J. W.

Die HHrn. Dr. Conrad und Dr. Goldenberg studiren gemeinschaftlich die Einwirkung des Kohlensäureanhydrides und Chlorkohlensäureesters auf Natracetessigsäureester. Wird eine alkoholische Lösung des letzteren mit trocknem Kohlensäuregas behandelt, so fällt Natriumäthylcarbonat aus und es bildet sich wieder Acetessigsäureester:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + HOC_2H_5 + CO_2 = Na\,C_2H_5.CO_3 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

In Benzollösung dagegen verspricht die Reaction synthetischen Erfolg.

Hr. Dr. Conrad hat ausserdem durch Einwirkung von Monochloressigester den Acetobernsteinsäureester dargestellt·

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH_2.CO.OC_2H_5, \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

vornehmlich um das von Noeldecke entdeckte Verseifungsprodukt, die Acetopropionsäure $CH_3\,CO.CH_2.CH_2.CO\,OH$, näher zu untersuchen, aus ihr die γOxyvaleriansäure und durch trockne Destillation eine normale Angelicasäure zu gewinnen.

XIII. Hr. Julius Bonné zersetzte Natracetessigester mit 1 Mol. Benzoylchlorür. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten des Lösungsmittels (Aether) ein Oel, welches nach längerem Verweilen im Vacuum constant der Formel:

$$C_{12}H_{14}O_4 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

entsprechende analytische Werthe ergiebt, also Benzoylacetessigsäureester ist. Dasselbe ist nicht unverändert destillirbar, sondern liefert Benzoesäure-Aethylester neben viel Dehydracetsäure enthaltenden Schmieren. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich kohlensaures Salz ab. Dabei entsteht indessen nicht das nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + 2HOK = K_2CO_3 + KO.C_2H_5 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO.C_6H_5 \end{array}$$

zu erwartende Doppelketon Malonyl-Methyl-Phenyl, sondern dasselbe wird ebenfalls durch Kali zersetzt und zwar vorwiegend nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + HOK = CH_3.CO.OK + CH_3.CO.C_6H_5,$$

neben welcher in weit geringerem Betrage die Zersetzung:

$$CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + KOH = CH_3.CO.CH_3 + KO.CO.C_6H_5$$

verläuft. Es resultirt demnach viel essigsaures und wenig benzoesaures Salz, wenig Aceton und viel Methyl-Phenyl-Keton, welches sehr leicht in ausgezeichneter Reinheit (Schmelzpunkt 14°, Siedepunkt 198°) gewonnen wird.

Das benzoylacetessigsaure Aethyl wird von Hrn. Bonné auch in seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff untersucht und gleichzeitig ist derselbe beschäftigt, die synthetische Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + ClCH_2.CO.CH_3 = NaCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

auszuführen, namentlich um von dem Produkte aus zu dem wahrscheinlich beständigeren Doppelketon Succinyl-Dimethyl zu gelangen.

XIV. Hr. L. Ehrlich hat aus reinem Benzylchlorür und Natracetessigsäureester den Benzylacetessigester:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH_2.C_6H_5 \\ \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

direct rein gewonnen und aus diesem durch Zersetzen mit Alkali das constant bei 235° siedende Methyl-Phenäthyl-Keton

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$$

dargestellt. Beide Produkte werden weiter auf ihre Metamorphosen untersucht.

Begonnen sind ferner folgende Arbeiten:

Hr. Dr. Ruegheimer ist mit der Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Jod auf Natracetessigester beschäftigt. Ein früher von mir angestellter Versuch zeigte, dass sich dabei unter Abscheidung von Jodnatrium ein nicht flüchtiges Oel bildet, welches wahrscheinlich Diacetbernsteinsäureester:

$$2\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + J_2 = 2\,NaJ + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \text{———} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

ist. Es soll versucht werden, daraus Succinyldimethyl und eine Dioxäthylbernsteinsäure zu gewinnen.

Hr. F. Zeidler studirt die Einwirkung des Allyljodürs auf Natracetessigester. Es stehen die Körper:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH_2.CH{=}CH_2, \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CH_2.CH{=}CH_2, \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \text{u. a. m.}$$

in deutlicher Aussicht.

Hr. R. Saur stellt aus Naträthylacetessigester und Methyljodür den Methyläthylacetessigester dar, um daraus namentlich die noch fehlende vierte Valeriansäure, Methyläthylessigsäure, zu gewinnen und wird auch zu analogen Hexylsäuren zu gelangen suchen.

Hr. C. Wolff versucht mit Anwendung von Aethylendibromür:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH_2.CH_2.CH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

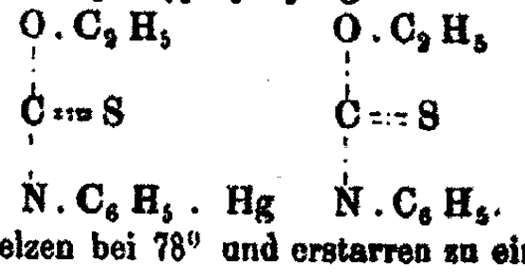
darzustellen, vorzugsweise um das Doppelketon

$$CH_3.CO.(CH_2)_4\,CO.CH_3$$

zu erreichen.

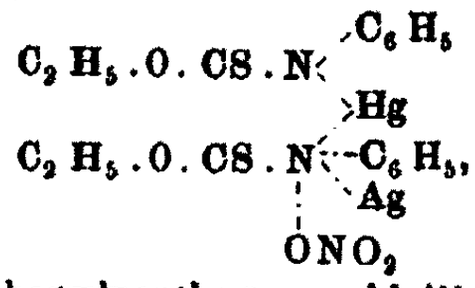
Reactionen mit $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$, $Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5O$ werden demnächst begonnen, und soll auch der Versuch gemacht werden, gejodete Benzolderivate zur Einwirkung zu bringen.

XV. Hr. St. Stephanowitz hat Quecksilberphenylxanthogenamid dargestellt. Eine alkoholische Lösung des Phenylxanthogenamides sättigt sich bei gelindem Erwärmen leicht mit allmälig zugesetztem Quecksilberoxyd. Beim Erkalten scheidet sich die Quecksilberverbindung krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Aether, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in prachtvollen farblosen, allseitig gut ausgebildeten Tafeln von vollkommener Durchsichtigkeit und lebhaftem Glasglanze rein erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18} H_{20} S_2 O_2 Hg$ oder:



Die Krystalle schmelzen bei 78° und erstarren zu einem durchsichtigen Glase. Etwas höher erhitzt, schwärzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Silbernitrat entsteht ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher nach sehr genau stimmenden Silberbestimmungen beide Komponenten nach gleichen Molekülen enthält:



das Quecksilberphenylxanthogenamidsilbernitrat. Hr. Stephanowitz ist mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt und wird auch analoge Körper zu gewinnen suchen.

---

203. Paul Jannasch: Ueber eine neue Darstellungsweise des Durol.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Im Anschluss an die Synthese des krystallisirten Xylol (Annal. Chem. Pharm. 171, 79) unternahm ich in letzter Zeit eine Methylirung des daraus gewonnenen krystallisirten Monobromxylol. Nur der Sicherheit und Vollständigkeit wegen wurde zugleich noch einmal die Darstellung des Durol aus reinem mehrmals umkrystallisirten und constant bei 72° schmelzenden Monobrompseudocumol wiederholt und damit jeder Zweifel über den wahren Ursprung dieses Kohlenwasserstoffs beseitigt. Leider stellte sich auch hierbei, wie schon bei früheren Darstellungen heraus, dass die auf diesem Wege erhaltenen Quan-

titäten von Durol in gar keinem Verhältniss stehen zu der darauf verwandten Mühe und Zeit. Ich suchte daher nach einer weniger kostbaren Ausgangsverbindung als die des reinen Bromtrimethylbenzol ist, um den zu einigen recht wünschenswerthen Untersuchungen einladenden Kohlenwasserstoff in einigermassen grösserer Menge zu gewinnen. Am geeignetsten zur Erreichung meines Zweckes schien mir das Dibromdimethylbenzol zu sein, das man leicht rein in jeder beliebigen Quantität aus gewöhnlichem, käuflichem Xylol erhalten kann. Zu einem vorläufigen Versuche wurden ca. 50 Gr. dieser Verbindung in Benzollösung mit den zur Einführung von zwei Methylgruppen erforderlichen Mengen Jodmethyl und Natrium gemischt. Bei mittlerer Temperatur war von energischer Einwirkung nicht viel zu spüren, dagegen vollzog sich die Reaction recht vollständig, als man den Kolben im Wasserbade am aufgerichteten Kühler erhitzte. Der Inhalt des Kolbens wurde nun, wie bekannt, weiter behandelt und daraus zwei Destillate (ein flüssiges und ein krystallisirendes) abgeschieden, deren ersteres den Siedepunkt des Trimethylbenzol, das andere den des Durol zeigte. Nachdem schliesslich von den Krystallen auch der Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Durol gefunden und mit vollster Bestimmtheit nachgewiesen worden war, dass metallisches Natrium keinerlei Einwirkung darauf ausübte, konnte wohl an deren chemischer Natur nicht mehr gezweifelt werden.

Hr. Rudolph Gissmann wird nach dem beschriebenen Verfahren eine grössere Menge von Durol darzustellen suchen, um ein genaues Studium der demselben entsprechenden drei- und vierbasichen Säuren vorzunehmen. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass es Victor Meyer war, welcher zuerst vom Ersten Bibrombenzol ausgehend, zugleich zwei Methylgruppen für Brom im Benzolkohlenwasserstoffe einführte. Leider berücksichtigte Meyer damals so gut wie gar nicht die Eigenschaften des entstandenen Dimethylbenzol, sondern begnügte sich mit dem für den theoretischen Zweck der Arbeit ausreichenden Studium der Oxydationsproducte seines offenbar reinen Paraderivates. Da ich gerade momentan mit einer Reihe von Untersuchungen über reine Paraxylolabkömmlinge beschäftigt bin und immerhin die Darstellung des krystallisirten Xylol aus festem Bromtoluol ihre vielen und grossen Weitläufigkeiten in sich schliesst, so halte ich es für nothwendig, vergleichsweise auch einmal Paraxylol direct aus Bibrombenzol aufzubauen, wobei ich nicht versäumen will, den physikalischen Eigenschaften des entstandenen Kohlenwasserstoffs eine jetzt selbstverständliche sorgfältigste Beachtung zu schenken. Ueber das aus festem Bromxylol erhaltene Trimethylbenzol werde ich demnächst berichten.

Göttingen, im Mai 1874.

204. E. Lippmann: Ueber Aethyldiacetsäure.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Herr Mixter aus New-Haven hat in No. 7 dieser Berichte eine nach seiner Meinung „neue" Bildungsweise dieser Säure beschrieben, und zwar erhielt er dieselbe durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessigäther. Ich habe bereits vor 6 Jahren, also 1868, Versuche in der nämlichen Richtung mit vollständig gleichem Erfolge, wie die analytischen Daten meiner Abhandlung darthun, in dem 58. Bande der Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften publicirt. Diese Publication wie ihr Auszug, der sich in den Jahresberichten von Liebig 1868, S. 510 vorfindet, scheint dem Herrn Mixter unbekannt geblieben zu sein.

---

205. R. Wagner: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Mittheilung über Ostruthin (diese Berichte S. 564) gab Hr. Prof. v. Gorup in Erlangen einige die Geschichte der Bestandtheile der Imperatoriawurzel betreffenden Notizen, die einer Berichtigung bedürfen.

Hr. v. Gorup sagt (S. 568), das Imperatorin Wackenroder's wurde von diesem Chemiker nicht analysirt, und auch sonst fände sich sich in der gesammten Literatur keine Analyse desselben angegeben. Zu dieser Notiz ist zu bemerken, dass F. Döbereiner das Imperatorin analysirt hat; seine Analysen, in Liebig's Annalen[1]) niedergelegt, führten zu der Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$ [2]); Döbereiner's Arbeit ist in alle guten Lehr- und Handbüchern erwähnt und in vielen sogar mit genauer Angabe der Literatur!

In Gmelin's Handbuch ist bei der Beschreibung des Peucedanins angegeben: „R. Wagner wies die Identität von Wackenroder's Imperatorin mit dem von Schlatter entdeckten Peucedanin nach. Hr. v. Gorup glaubt nun, dass die Stütze dieses Satzes einzig und allein eine Stelle aus einer brieflichen Mittheilung von mir an Prof. Erdmann in Leipzig sei, die im Journal für praktische Chemie LXI, S. 504 abgedruckt ist und mit den Worten schliesst: „In einigen Wochen hoffe ich ihnen das Nähere mittheilen zu können." (Herr v. Gorup hat diese Worte von mir gesperrt drucken lassen.)

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. XXVIII, S. 288; Berzelius' Jahresberichte XIX, S. 546.

[2]) C = 12, O = 16.

Hr. v. Gorup bemerkt hierzu, das Nähere sei aber heute nach zwanzig Jahren (ebenso gesperrt gedruckt!) nicht erfolgt und stehe demnach wohl kaum länger in Aussicht.

Wie kommt Hr. v. Gorup zu dieser auffallenden Behauptung? Hätte Er sich in der Journalliteratur umgesehen, so würde er gefunden haben, dass schon der nächste Band des von ihm selbst citirten Journ. für prakt. Chemie LXII, S. 275 (aus dem Jahre 1854) die von ihm vermisste Abhandlung bringt. Im Liebig'schen Jahresberichte p. 1854, S. 638 befindet sich ferner ein guter Auszug meiner Arbeit, der vielleicht, wenn er von Hrn. v. Gorup durchgelesen worden wäre, ihm manchen Fingerzeig für seine Arbeit geliefert hätte; namentlich würde er daraus ersehen haben, dass die frische Imperatoriawurzel so gut wie kein Imperatorin enthält.

Die Zersetzungsproducte des Imperatorins sind auf meinen Wunsch von Ch. Gerhardt untersucht worden. Sein im Jahre 1867 erfolgter Tod hinderte die Vollendung der Untersuchung. Die von ihm mir brieflich zugegangenen Notizen sowie meine eigenen noch nicht publicirten Erfahrungen über das Verhalten des genannten Körpers und des ihm ähnlichen Athamantins stelle ich mit Vergnügen einem jüngeren Forscher zur Verfügung, der eine gründliche Untersuchung der interessanten Stoffe Peucedanin und Athamantin und deren Beziehungen zu den durch die bewunderungswürdigen Untersuchungen von H. Hlasiwetz aus gewissen Umbelliferenharzen dargestellten Körpern Umbelliferon und Resorcin vorzunehmen beabsichtigt.

Universität Würzburg, 13. Mai 1874.

---

206. Crum Brown und E. A. Letts: Ueber ein Additionsprodukt der Bromessigsäure mit Methylsulfid und seine Abkömmlinge.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die von v. Oefele entdeckten Sulfinverbindungen sind der Beweis einer zwischen Schwefel und Stickstoff bestehenden Analogie, insofern man die Werthigkeit unberücksichtigt lässt, eine Analogie, welche sich sowohl in ihren chemischen Eigenschaften als in ihrer physiologischen Wirkung[1]) erkennen lässt.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist der Nachweis dieser Analogie auch in einigen anderen Richtungen.

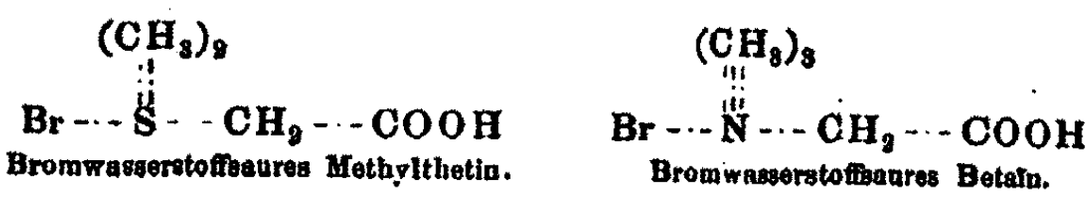
Da sich Nitrilbasen wie Trimethylamin und Strychnin mit Strychnin unter Bildung von Betaïn beziehungsweise Glycolylstrychnin ver-

[1]) Brown und Fraser, Proc. Royal Soc., Edinb., 4. May 1872.

einigen, so lag die Voraussetzung nahe, dass die Sulfide der Alkohole in ähnlicher Weise einwirken würden.

Der Versuch hat diese Hypothese bestätigt. Bromessigsäure wirkt leicht auf Methylsulfid ein, und es entsteht eine sehr schön krystallisirte Verbindung, welche wir bromwasserstoffsaures Methyl-Thetin genannt haben.

Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel $C_4H_9SBrO_2$, sodass sie die dem bromwasserstoffsauren Betaïn analoge Verbindung darstellt.



Bromwasserstoffsaures Methylthetin. Bromwasserstoffsaures Betaïn.

Diese Constitution wird durch die Reactionen bestätigt.

Ausser dieser den Ausgangspunkt der Untersuchung bildenden Substanz wurden noch andere Verbindungen untersucht, so das Platinsalz, das Goldchlorid- und Bromidsalz und ferner die Verbindungen, die bei der Einwirkung des bromwasserstoffsauren Salzes auf Quecksilber-, Kupfer- und Bleioxyd, auf Ammoniak und Natriumalkoholat entstehen; correspondirende Additionsprodukte wurden auch mit Aethylsulfid erhalten, allein da das bromwasserstoffsaure Salz des Aethylthetin im höchsten Grade zerfliesslich ist, haben wir uns vorzugsweise mit den Abkömmlingen des Methylthetins beschäftigt.

Jodessigsäureäther bildet mit Methylsulfid kein Additionsprodukt, die Reaction verläuft hier anders, insofern Jod und Trimethylsulfinjodid erzeugt werden. Wir sind mit der Untersuchung dieser Reaction und besonders mit den Oxydationsprodukten des Thetins beschäftigt.

---

207. E. Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli: Ueber die Oxydation von Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Beim Beginn einer Untersuchung über die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf kohlenstoffhaltige Verbindungen haben wir einige Resultate gewonnen, von welchen wir im Folgenden Notiz geben möchten.

Wir haben uns überzeugt, dass Normalbuttersäure in der That, wie Dessaignes[1]) angegeben hat, durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt wird.

---

[1]) Liebig's Annalen 74, 361; vgl. auch Claus ibid. 141, 73.

$$\begin{array}{lcl} CH_2 & + O_4 = & COOH + H_2O \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH & & COOH. \end{array}$$

Normalcapronsäure wird durch dasselbe Oxydationsmittel in Bernsteinsäure und Essigsäure verwandelt:

$$\begin{array}{lcl} H_2C\cdots CH_2 & + O_5 = & COOH + COOH + H_2O \\ | & & | \\ H_3C \quad CH_2 & & CH_3 \quad CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH & & COOH. \end{array}$$

In beiden Fällen wird keine Spur von Oxalsäure gebildet.

Bernsteinsäure selbst wird, wie Oxalsäure, verhältnissmässig leicht schon durch verdünnte Salpetersäure, ohne fassbare Zwischenproducte zu bilden, vollständig in Kohlensäure und Wasser übergeführt. Aus diesem Grunde muss die Oxydation der beiden fetten Säuren unter ganz besonderen Bedingungen vorgenommen werden, wenn man die Bildung der Bernsteinsäure constatiren will.

Essigsäure wird selbst bei hoher Temperatur von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen.

---

208. E. Erlenmeyer und O. Sigel: Ueber Amidocaprylsäure und Hydroxycaprylsäure.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Der eine von uns hat im Jahre 1859 in Gemeinschaft mit A. Schöffer[1]) durch Reaction von Oenantholammoniak, Blausäure und Salzsäure die Amidocaprylsäure zuerst dargestellt. Wegen Mangel an Material war die genauere Untersuchung derselben nicht möglich.

Wir haben jetzt unter Anwendung absoluter Blausäure grössere Mengen dieser Verbindung gewonnen, so dass wir sie eingehend zu studiren im Stande waren.

Die freie Verbindung stellt weisse, perlmutterglänzende, vollkommen neutral reagirende Blättchen dar, die sich bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, unzersetzt verflüchtigen. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung schwer, in Aether nicht löslich.

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1859, 341.

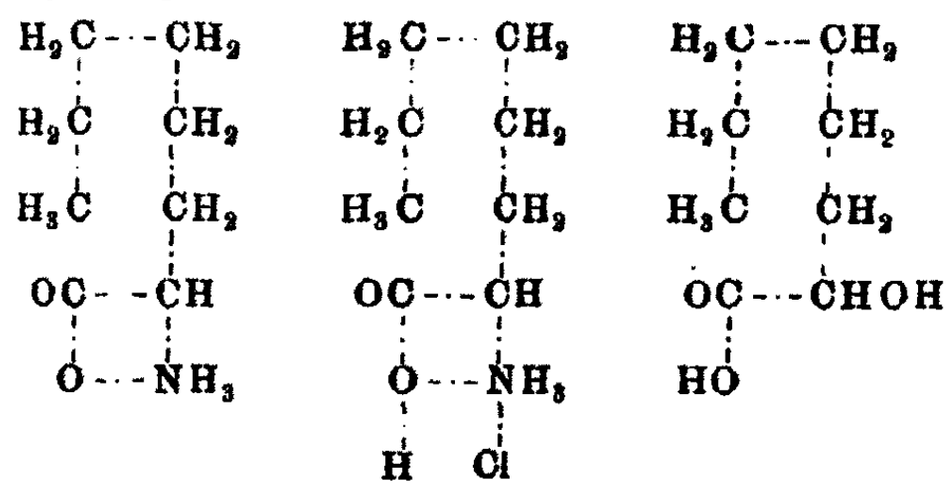
Mit Salzsäure wie mit Salpetersäure bildet sie leicht krystallisirende Verbindungen von stark saurer Reaction, die sich an trockner Luft unverändert erhalten, aber in feuchter Luft und durch Wasser zersetzt werden. Da die Amidosäure nicht auf Pflanzenfarben reagirt, so kann die damit verbundene Säure titrimetrisch bestimmt werden.

Als Nebenprodukt der Amidosäure bildet sich eine geringe Menge Hydroxycaprylsäure. In grösserer Menge erhält man diese Säure durch Reaction von Oenanthol und absoluter Blausäure und Kochen des Products mit Salzsäure.

Sie ist eine in farblosen Blättern krystallisirende Substanz, welche bei 69.5° schmilzt, sich in Wasser schwer, aber leicht in Alkohol und Aether auflöst.

Ihr Natronsalz ist krystallinisch, in Wasser und Alkohol, selbst in absolutem leicht löslich, durch Aether daraus fällbar. Die wässrige Lösung des Natronsalzes fällt Kalk-, Baryt-, Strontian-, Magnesia- und Zinksalze krystallinisch. Das Silbersalz ist in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem.

Nach den Untersuchungen von Grimshaw und Schorlemmer[1]) darf wohl angenommen werden, dass das Oenanthol aus Ricinusöl Normalheptylaldehyd ist, und demgemäss würden die oben beschriebenen Verbindungen folgende relative Constitution besitzen:



Amidocaprylsäure. Salzsaure Amidocaprylsäure. Hydroxycaprylsäure.

[1]) Liebig's Annalen 170, 148 u. f.

209. E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer: Ueber die Darstellung des Methyläthers.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Da der Methyläther in neuerer Zeit, ganz besonders von Prof. Linde, für die Fabrikation von Eis in Anwendung gebracht wird, haben wir einige Versuche über die zweckmässigste Darstellungsweise desselben ausgeführt.

Wir verwendeten ein Präparat, welches der Verein für chemische Industrie in Mainz als reinen Methylalkohol in den Handel bringt.

Das von Dumas und Peligot[1]) angegebene Verhältniss von 1 Th. Methylalkohol und 4 Th. Schwefelsäure gab ein ungünstiges Resultat (nur 27 pCt. Aether). Wir fanden die folgende Methode, welche 57 bis 70 pCt. vom Methylalkohol an Aether liefert, am vortheilhaftesten:

Man erhitzt in einem Kolben mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer eine Mischung von 1.3 Th. Methylalkohol (2 Mol.-Gew.) und 2 Th. Schwefelsäure (1 Mol.-Gew.) am Rückflusskühler allmälig bis auf 140°. Das schon bei 110° sich regelmässig entwickelnde Gas wird, durch Natronlauge von Schwefligsäure gereinigt, in Schwefelsäure, die von kaltem Wasser umgeben ist, eingeleitet.

1 Vol. Schwefelsäure absorbirt 600 Vol. Methyläther (entsprechend einem Verhältniss von 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure zu 1 Mol.-Gew. Methyläther.)

Diese Lösung, beziehungsweise Verbindung

$$SO\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$$

lässt sich beliebig lange aufbewahren und in Schwefelsäureballons transportiren. Wenn Methyläther in die Eismaschine eingeführt werden soll, so hat man nur nöthig, 1 Gew.-Th. der Lösung in 1 Gew.-Th. Wasser eintröpfeln zu lassen und das in regelmässiger Entwicklung frei werdende Methyläthergas in den zu seiner Aufnahme bestimmten Behälter zu leiten. Es werden, besonders wenn man etwas erwärmt, 92 pCt des in Schwefelsäure gelösten Aethers in Freiheit gesetzt.

Ausführlichere Abhandlungen über die in den obigen Notizen angegebenen Beobachtungen folgen in J. v. Liebig's Annalen.

München, im Mai 1874.

---

[1]) Liebig's Annalen 15, 12.

210. Rudolf Benedikt: Ueber einige Salze der Borsäure.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Verhältnisse der Borsäure nöthigen zwar, sie als dreibasische Säure zu betrachten, allein gerade von den dreibasischen Salzen verzeichnet die Literatur nur ein Magnesiasalz, welches Rammelsberg[1]) durch Umsetzung kochender Lösungen von Borax und Bittersalz erhalten hat.

Die übrigen bisher bekannten Salze lassen sich auf die folgenden Hydratformen beziehen:

I.

1) BH_3O_3
2) $B_2H_2O_4 = 2BH_3O_3 - 2H_2O = B_2O_3 + H_2O$
3) $B_4H_2O_7 = 4BH_3O_3 - 5H_2O = 2B_2O_3 + H_2O$
4) $B_6H_2O_{10} = 6BH_3O_3 - 8H_2O = 3B_2O_3 + H_2O$
5) $B_8H_2O_{13} = 8BH_3O_3 - 11H_2O = 4B_2O_3 + H_2O$
6) $B_{10}H_2O_{16} = 10BH_3O_3 - 14H_2O = 5B_2O_3 + H_2O$
7) $B_{12}H_2O_{19} = 12BH_3O_3 - 17H_2O = 6B_2O_3 + H_2O$

II.

8) $B_4H_6O_9 = 4BH_3O_3 - 3H_2O = 2B_2O_3 + 3H_2O$
9) $B_6H_6O_{12} = 6BH_3O_3 - 6H_2O = 3B_2O_3 + 3H_2O$
10) $B_8H_6O_{15} = 8BH_3O_3 - 9H_2O = 4B_2O_3 + 3H_2O$

1) Nur das Magnesiasalz Bmg_3O_3 ist bekannt (Rammelsberg).
2) Ist eigentlich $2(BHO_2)$, einbasische Borsäure; bekannt als Kali-, Natron- und Barytsalz (Berzelius), als Magnesiasalz (Wöhler).
3) Die Säure des Borax und der mit diesem correspondirenden Salze.
4) Davon das dreifach borsaure Kali (Laurent) und das correspondirende Magnesiasalz (Wöhler, Rammelsberg).
5) Davon ein Natronsalz (Bolley) und ein Ammonsalz (Gmelin).
6) Entsprechende Salze fehlen.
7) Bekannt sind entsprechende Salze mit Kalium, Natrium, Barium, Strontium (Laurent), Magnesium (Rammelsberg), Aluminium (Beudant).
8) Bekannt als Natronsalz (Arfvedson).
9) Entsprechende Salze fehlen.
10) Bekannt als Ammonsalz (Arfvedson); als Boracit.

Ich habe einige von Professor Hlasiwetz angeregte Versuche angestellt, die besonders die Gewinnung dreibasischer Salze zum Ziele hatten und die, wenn sie gleich über diese Verbindungen nur wenig

[1]) Gmelin II, 211.

lehrten, doch vielleicht einiger Beobachtungen über die Bildung und Eigenschaften einfach borsaurer Salze wegen mitgetheilt zu werden verdienen.

Da nach Berzelius[1]) durch Glühen von Borax mit kohlensaurem Natron nicht das dreibasische, sondern nur das einbasische Salz $BNaO_2$ erhalten werden kann, so gedachte ich von diesem Salze auszugehen und es durch Behandlung mit Natronhydrat in das Salz BNa_3O_3 zu verwandeln. Berzelius erhitzte ein Gemenge von krystallisirtem Borax mit trockenem, einfach kohlensauren Natron bis zum Schmelzpunkte des Silbers. Die Masse sintert nur, ohne zu schmelzen, und löst sich leicht in Wasser unter Wärmeentwicklung. Aus der Lösung erhielt er durch Krystallisation in verschlossenen Gefässen grosse schiefe rhombische Säulen der Verbindung $BNaO_2 + 4H_2O$.

Dieses Salz schmilzt bei 57° in seinem Krystallwasser und soll dann Krystalle eines wasserärmeren Salzes, $BNaO_2 + 3H_2O$ liefern. Die Krystalle des ersteren Salzes beschlagen sich nach seiner Angabe an der Luft und verwandeln sich allmälig in ein Gemenge von Borax und kohlensaurem Natron.

Hahn[2]) hat dieses Salz krystallographisch gemessen. Es gehört nach ihm zum monoklinischen (zwei- und eingliedrigen) Systeme.

Ich fand nun, dass die Darstellungsart von Berzelius durch die viel einfachere ersetzt werden kann, ein Gemisch von Lösungen äquivalenter Mengen von Borax und reinem Aetznatron längere Zeit kochen zu lassen und dann (am besten in einer Retorte) bis zur dünnen Syrupsconsistenz einzudampfen.

In eine Schale überfüllt, über Schwefelsäure gestellt und mit einer Glocke überdeckt hingestellt, schiessen dann nach einigen Tagen sehr grosse, prächtig ausgebildete, oft mehr als zolllange Krystalle an, oder man erhält doch solche, wenn das Produkt der ersten, vielleicht etwas verworrenen Krystallisation neuerdings umkrystallisirt wird. Dieses Salz wird zwar an der Luft ein wenig matt, ohne sich jedoch eigentlich zu „beschlagen", bläht sich beim Erhitzen nach Art des Borax auf, schmilzt dann aber unschwer zu einer dünnen Flüssigkeit, die beim langsamen Abkühlen wawellitartig erstarrt; die Schmelze ist in Wasser leicht löslich.

Ich habe den Natrongehalt so bestimmt, dass das Borat mit Salzsäure zersetzt, der Ueberschuss der Säure durch vorsichtiges Erwärmen verjagt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Chlor des gebildeten Kochsalzes durch Silbernitrat gefällt wurde. Ich erhielt:

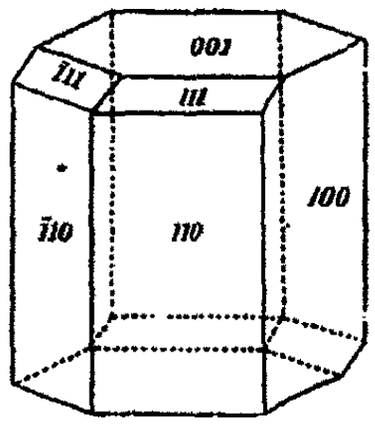
	I.	II.	III.	$BNaO_2 + 4H_2O$.
Wasser	52.62	—	53.41	52.17
Natrium	16.44	16.38	16.39	16.67.

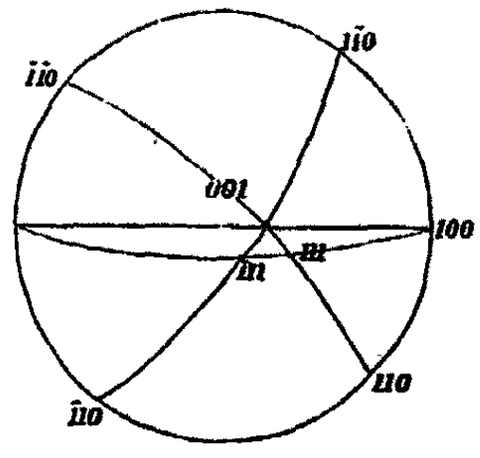
[1]) Gmelin II, 80.
[2]) Arch. d. Pharmacie, Bd. 99, S. 146.

Hr. Professor Ditscheiner hatte die Güte, eine krystallographische Messung des Salzes vorzunehmen. Es hat sich dadurch gezeigt, dass die Angaben von Hahn sich auf dieses Salz nicht beziehen können, und da dasselbe nach ihm isomorph mit dem sogenannten octaëdrischen Borax, $B_4 Na_2 O_7 + 5 H_2 O$, sein soll, so wäre es möglich, dass er wirklich nur das letztere Salz in Händen gehabt hat.

Hr. Professor Ditscheiner fand:

Die Krystalle gehören dem triklinischen System an.





Beobachtete Flächen:

001, 100, 111, $\bar{1}$11, 110, $\bar{1}$10.

	Beobachtet.	Berechnet.
$1\bar{1}0 . 100$	= 56° 20′	—
$110 . 100$	= 38° 50′	—
$110 . 1\bar{1}0$	= 95° 20′	95° 10′
$110 . \bar{1}10$	= 84° 48′	84° 50′
$001 . 1\bar{1}0$	= 74° 40′	—
$001 . \bar{1}11$	= 41° 10′	—
$\bar{1}11 . \bar{1}10$	= 68° 0′	—
$001 . \bar{1}10$	= 109° 17′	109° 10′
$001 . 111$	= 34° 50′	—
$001 . 110$	= 72° 20′	72° 40′
$111 . 110$	= 37° 50′	—
$100 . 001$	= 62° 30′	—
$110 . \bar{1}11$	= 69° 10′	—
$\bar{1}00 . \bar{1}11$	= 96° 5′	—
$\bar{1}11 . 111$	= 46° 30′	—
$111 . 100$	= 42° 10′	—

Lässt man bei der beschriebenen Darstellung dieses Salzes das Natronhydrat in grossem Ueberschusse sein und verfährt im Uebrigen wie früher, so ändert das am Erfolge nur insofern etwas, als man

dieselbe Verbindung, nur mit einem anderen Krystallwassergehalt erhält.

Die anschiessenden Krystalle bilden dann schöne, lange Nadeln, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit Wasser rasch abgespült und auf einer porösen, unter die Luftpumpe gebrachten Platte getrocknet, nur so lange glänzend bleiben, als sie vor dem Luftzutritte geschützt sind. An der Luft liegend, werden sie bald matt, sind sehr stark alkalisch und lösen sich in kaltem Wasser leicht auf. Beim Erhitzen verhalten sie sich wie das vorige Salz.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	$BNaO_2 + H_2O$.
Wasser	35.66	35.88	35.29
Natrium	22.52	22.67	22.54.

Dasselbe Salz entsteht, wenn man das vorige Salz $BNaO_2 + 4H_2O$ in seinem Krystallwasser vorsichtig schmilzt und dann erkalten lässt. Die neu anschiessenden nadelförmigen Krystalle lassen sich von der syrupösen Lauge durch Abgiessen und Ausbreiten auf einer porösen Platte ganz gut trennen.

Unter der Luftpumpe getrocknet gab es den von der Formel $BNaO_2 + 2H_2O$ verlangten Wassergehalt

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	35.95	35.29.

Nach den Angaben von Berzelius sollte unter diesen Umständen das Salz $BNaO_2 + 3H_2O$ entstehen, was mit meiner Erfahrung nicht übereinstimmt.

Beim Vermischen der Lösungen der beschriebenen Natronsalze mit den Lösungen von Metallsalzen oder den Chloriden der Erdalkalimetalle entstehen copiöse, amorphe Niederschläge, die mehr Basis enthalten, als einer einfachen Umsetzung entspricht. Auf trockenem Wege aber kann man Salze erhalten, die dem vorigen Natronsalze entsprechen.

Schmilzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen eines der Natronsalze mit Chlorbaryum in einem Platintiegel über der Lampe, so erhält man bald eine ruhig fliessende Masse, die krystallinisch erstarrt. Das neben dem gebildeten Barytsalz vorhandene Chlornatrium entfernt man am zweckmässigsten so, dass man die in Stücke zerschlagene Schmelze in einen Trichter bringt, dessen Oeffnung man mit einem Platinspitzchen verlegt hat und den man mittelst eines passenden Halters in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder so tief einsenkt, dass der Trichterrand sich eben unter dem Niveau der Flüssigkeit befindet. Der Auslaugeprocess beginnt sofort, die mit Kochsalz beladene Lauge fällt in einem Streifen auf den Boden des Gefässes, und nachdem man das Wasser zwei- bis dreimal gewechselt hat, hat man im

Trichter eine ganz kochsalzfreie, zu losen nadelförmigen Kryställchen des einfach borsauren Baryts zerfallende Masse.

Ich fand den Baryumgehalt zu 61.38 pCt., die Formel $B_2 Ba O_4$ verlangt 61.43 pCt.

In ganz derselben Weise lassen sich die Calcium und Strontiumverbindungen herstellen, die der vorigen sehr ähnlich sind.

Wenn man eins der beschriebenen Natronsalze mit Natronhydrat zusammenschmilzt, so muss ohne Zweifel das dreibasische Salz entstehen:

$$B Na O_2 + 2 Na O H = B Na_3 O_3 + H_2 O$$

Die nach dieser Gleichung abgewogenen Mengen der beiden Verbindungen schmelzen, in einer Silberschale über der Gebläselampe erhitzt, ganz leicht zusammen. Man trägt am besten in das schmelzende Natronhydrat das borsaure Salz parthienweise ein; nach einer stürmischen Wasserabgabe kommt die anfangs schaumig gewordene Masse bald in dünnen Fluss und erstarrt nach dem Auskühlen zu einem schönen, blättrigen, harten Krystallkuchen. Löst man denselben aber in Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man doch nur wieder die Verbindung $B Na O_2 + 2 H_2 O$, und das dreibasische Salz wird also durch Wasser auch wieder zersetzt.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

211. Josef Schreder: Ueber die Schwefelverbindungen der drei isomeren Phtalsäuren.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Zahl der bekannten sogenannten Thiosäuren ist bis jetzt eine sehr geringe, und ich habe gesucht, einen Beitrag zur Kenntniss derselben durch die Darstellung der geschwefelten Phtalsäuren zu liefern. Ich bediente mich zu diesem Zwecke desselben Verfahrens, nach welchem Weselsky [1]) vor einiger Zeit die geschwefelte Bernsteinsäure (oder vielmehr deren Anhydrid) erhalten hatte. Dasselbe besteht darin, das entsprechende Säurechlorid zuerst mit Phenol in den Phenyläther der Säure umzuwandeln, und diesen Aether hierauf mit KHS zu zersetzen. Es entsteht nach dieser zuerst von Kekulé [2]) ermittelten Reaction wieder Phenol und die Schwefelverbindung der angewandten Säure.

---

[1]) Jahresber. 1869, S. 588.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1867, S. 196.

Das scheinbar kürzere Verfahren, das Säurechlorid direct mit KHS umzusetzen, gab mir bei der Ausführung kein so günstiges Resultat. Beim blossen Erwärmen des Gemisches der trockenen Substanzen tritt meistens eine tiefer gehende Zersetzung zu braunen harzigen Produkten ein, und bei der Anwendung alkoholischer Lösungen ist es schwer zu vermeiden, dass nicht ein Theil des Säurechlorids sich mit dem Alkohol wieder umsetzt, bevor es auf die Kaliumverbindung eingewirkt hat.

Thiophtalsäure. Das verwandte Phtalchlorid war nach den Angaben von G. Wischin [1]) erhalten. Es ist sehr leicht durch Destillation zu reinigen, und stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkte 268° dar. Seine Ueberführung in den Phenyläther der Phtalsäure gelingt äusserst leicht. Man erhält das Gemisch der berechneten Mengen des Chlorids und reinen Phenols so lange im Sieden, als die Salzsäure-Entwicklung andauert, und löst dann in heissem Alkohol auf. Die Verbindung krystallisirt dann beim Erkalten so reichlich, dass nur wenig in den Mutterlaugen bleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren kann sie als chemisch rein betrachtet werden. Sie bildet farblose verwachsene kleine Prismen, die bei 60° schmelzen. Sie lässt sich unverändert destilliren; von dem öligen Destillat erstarrt jedoch meist nur ein Theil sogleich, der ölig gebliebene Antheil wird erst beim Verdünnen mit Alkohol wieder krystallinisch. Ich fand die Zusammensetzung:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOC_6H_5\\COOC_6H_5\end{matrix}\right.$		Gefunden.
C	75.47	75.09
H	4.40	4.51.

Salpetersäure wirkt heftig auf die Verbindung. Man erhält nach dem Aufhören der Reaction eine gelbe Flüssigkeit, welche sich völlig mit gelben Krystallen erfüllt. Nach dem Absaugen der sauren Mutterlauge wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt; die zuerst herausgefallenen, schwach gelblichen, leicht schmelzenden blätterigen Krystalle gaben bei der Analyse die Zahlen des Dinitrophenols

$C_6H_4(NO_2)_2O$.		Gefunden.
C	39.13	38.88
H	2.17	2.12.

Aus den Mutterlaugen schossen etwas gefärbtere breite tafelförmige Krysalle an, die sich als Nitrophtalsäure erwiesen

$C_6H_3(NO_2)O_4$.		Gefunden.
C	45.49	45.13
H	2.37	2.40
N	6.63	6.82.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 148, S. 259.

Löst man den Phtalsäurephenyläther in der nöthigen Menge heissen Alkohols in einem Kolben, und fügt dann die für seine Umsetzung berechnete Menge krystallisirten KHS hinzu, so löst sich das letztere sogleich auf, und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an. Nachdem die Reaction durch etwa einviertelstündiges Erhitzen unterstützt war, fügt man zu der wieder erkalteten Flüssigkeit Aether hinzu; es fällt eine nicht sehr grosse Menge einer rothen öligen Masse heraus, während die darüber stehende Flüssigkeit fast farblos wird und leicht abgegossen werden kann. Diese rothe ölige Masse ist ein, und zwar sehr unreiner Theil des Kalisalzes der Thiophtalsäure, die so entstanden war. Ein anderer sehr geringer Theil überzieht, lässt man die ätherische Flüssigkeit lange stehen, die Gefässwände mit einem krystallinischen Anfluge langer haarfeiner Nadeln. Diese Verbindung ist indessen so hygroskopisch und zersetzlich, dass sie kaum in einem für die Analyse brauchbaren Zustande erhalten werden kann. Das rothe Oel löst sich in Wasser sehr leicht auf, und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung eine amorphe schmutzig gelbe Masse aus, welche ein Gemenge von roher Thiophtalsäure mit Schwefel darstellt. Durch eine Behandlung mit Alkohol kann der grösste Theil des Schwefels getrennt, und die nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibende rohe Säure durch die gleich näher zu beschreibende Behandlungsweise gereinigt und mit derjenigen identificirt werden, welche sich als Kalisalz gelöst noch in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit befindet. Von dieser wird zuerst der Aether und der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rest stark mit Wasser verdünnt. Dadurch entsteht eine Trübung von ausgeschiedenem Phenol, welches sich allmälig unter Klärung der Flüssigkeit am Boden sammelt. Auch davon getrennt, bewirkt ein Salzsäurezusatz die Ausscheidung der gesuchten Substanz, welche sich aus der trüben Flüssigkeit nach und nach in Form von feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ausscheidet. Man erkennt leicht, wann ihre Ausscheidung zu Ende ist, und kann sie dann auf einem Leinwandfilter sammeln und aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält sie dann in der Form schöner, fast farbloser ziemlich langer Nadeln, die sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Die Destillation ist ein bequemes Mittel, unreinere Substanz schneller als durch Krystallisation vorläufig zu reinigen. Man erhält ein farbloses sofort erstarrendes Oel.

Trotz ihres schönen Aussehens ist jedoch die so erhaltene Verbindung nicht chemisch rein, und enthält noch einen kleinen Rest von Schwefel, von dem man sie nur befreien kann, wenn man sie mit fein vertheiltem metallischen Silber oder Quecksilber schmelzend digerirt. Nach dieser Behandlung wieder aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint sie in prächtigen, oft mehrere Zoll langen, gebrechlichen

Nadeln, und ist ihren äusseren Eigenschaften nach wohl das schönste der bisher bekannten Phtalsäurederivate.

Die Analyse gab mir Zahlen, aus welchen die Formel $C_8 H_4 O_2 S$ folgt.

$C_8 H_4 O_2 S$.		Gefunden.
C	58.53	58.67
H	2.43	2.75
S	19.51	19.83.

Es zeigt sich also, dass diese Thioverbindung der Phtalsäure nicht sowohl deren Hydrat als dem Anhydrid entspricht, und man hat demnach folgenden Process:

$$\text{I.}\quad C_6 H_4 \left\{\begin{matrix} COOC_6 H_5 \\ COOC_6 H_5 \end{matrix}\right. + 2KHS = C_6 H_4 \left\{\begin{matrix} COSK \\ COSK \end{matrix}\right. + 2C_6 H_5 OH$$

$$\text{II.}\quad C_6 H_4 \left\{\begin{matrix} COSK \\ COSK \end{matrix}\right. + 2HCl = 2KCl + C_6 H_4 \left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle S + H_2 S.$$

Ganz denselben Vorgang beobachtete Weselsky bei der Darstellung der geschwefelten Bernsteinsäure.

Ich habe die mit der Phtalsäure ausgeführten Versuche auch mit den beiden Isomeren derselben, der Terephtalsäue und Isophtalsäure, wiederholt, war jedoch leider durch Verhältnisse verhindert, sie zu Ende zu führen, und gebe das Folgende nur als eine vorläufige Mittheilung.

Terephtalsäure. Ueber das Chlorid der Terephtalsäure konnte ich nur eine kurze Erwähnung von Warren de la Rue und Müller[1]) auffinden. Seine Darstellung gelingt indess nach dem bei der Phtalsäure eingehaltenen Verfahren ohne alle Schwierigkeit. Es ist zum Unterschiede von dem Phtalylchlorid fest, krystallinisch, besitzt den Schmelzpunkt von 78° und siedet bei einer mit dem Thermometer nicht mehr genau zu bestimmenden Temperatur. Es hat einen etwas stechenden zimmtähnlichen Geruch. Beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phenol geht es leicht in den Terephtalphenoläther über. Das Rohprodukt ist eine harte krystallinische Masse, zu deren Lösung ziemlich viel kochender Alkohol erfordert wird. Aus der noch heissen Flüssigkeit fällt die reine Substanz sehr schnell in feinen farblosen Nadeln heraus, deren Schmelzpunkt ich zu 191° fand.

Die Analyse gab:

$C_6 H_4 \left\{\begin{matrix} COOC_6 H_5 \\ COOC_6 H_5 \end{matrix}\right.$.		Gefunden.
C	75.47	75.25
H	4.40	4.61.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, S. 86.

Will man aus dem Aether die Thiosäure darstellen, so genügt es, die Krystalle in die alkoholische Lösung des KHS einzutragen, wodurch sofort eine rothe Lösung entsteht, die mit Aether versetzt eine schlammige Ausscheidung von rohem thioterephtalsauren Kali fallen lässt. Von der Flüssigkeit getrennt, abgepresst und mit Salzsäure behandelt, erhält man die Thioterephtalsäure als eine weisse amorphe in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz. Nach dem Waschen und Trocknen wurde sie erst mit Schwefelkohlenstoff behandelt, hierauf in verdünntem Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Die Thioterephtalsäure bildet dann einen amorphen farblosen Niederschlag, der gewaschen und abgepresst zu einem kreideweissen Pulver austrocknet. Sie lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Die Analyse führte zur Formel $C_6 H_4 \begin{cases} COSH \\ COSH \end{cases}$, und damit ist ein Unterschied in dem Verhalten der gewöhnlichen und der Terephtalsäure erwiesen.

$C_8 H_6 O_2 S_2$.		Gefunden.
C	48.48	48.89
H	3.03	2.83
S	32.32	31.09.

Isophtalsäure. Ueber das Chlorid der Isophtalsäure fand ich in der Literatur keine Angaben. Die Säure verflüssigt sich beim Erwärmen mit PCl_5, und wenn man nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung destillirt, so erhält man das Chlorid als ein bei 276° übergehendes, ungefärbtes, schnell krystallinisch erstarrendes Oel. Nach der Rectification zeigt das fast geruchlose, strahlig krystallinische Produkt den Schmelzpunkt von 41°. Die Bildung des Phenoläthers verläuft genau so wie bei der Terephtalsäure. Das in Alkohol schwer lösliche Produkt bildet lange feine Nadeln von 120° Schmelzpunkt und der folgenden Zusammensetzung:

$C_6 H_4 \begin{cases} COOC_6 H_5 \\ COOC_6 H_5 \end{cases}$.		Gefunden.
C	75.47	75.56
H	4.40	4.56.

Trägt man den Aether in eine weingeistige KHS-Lösung ein, so färbt sich, wie in den vorigen Fällen, die Flüssigkeit roth, und auf Zusatz von Aether entsteht eine Ausscheidung gelblich gefärbter Nädelchen des Kalisalzes der Thiosäure. Die daraus mit Salzsäure abgeschiedene Säure war ölig. Durch eine missglückte Operation bei ihrer Reinigung kam ich leider um die ganze Menge dieser Substanz.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

212. A. Bauer: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Mai.)

Im 8. Hefte dieser Berichte stellt Hr. Günsberg die Behauptung auf, ich hätte seiner Zeit (pag. 272 dieser Berichte) die Thatsache als „etwas Neues" hervorgehoben, „dass in einem Gemenge von Natriumbicarbonat und Salmiak in wässeriger Lösung eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne, wie beim Ammoniakprozesse vor sich gehen kann, nämlich in Kochsalz und Ammoniumbicarbonat."

Hr. Günsberg bestreitet zwar die Richtigkeit meiner Mittheilung nicht, zumal er bei seinen eigenen Arbeiten zu demselben Resultate kam, allein er hält die erwähnte Umsetzung nach den „Verwandtschafts-Erscheinungen" für „selbstverständlich" und die Publication derselben („als etwas Neues") für überflüssig (und wohl tadelnswerth). Ich bin nun allerdings der Ansicht, dass es nicht nur erlaubt, sondern nothwendig sei, chemische Processe, die man nach den Verwandschaftsgesetzen für selbstverständlich hält, durch das Experiment zu prüfen, habe aber dennoch meine Bemerkungen im 5. Hefte dieser Berichte nirgends als „etwas Neues" hingestellt, sondern im Gegentheile ausdrücklich gesagt, dass „die Fähigkeit des Natriumbicarbonates, sich mit Salmiak in der erwähnten Weise umzusetzen, ein Umstand von Belang ist, der bisher nirgend hervorgehoben wurde."

Ich muss daher die Ausführungen des Herrn Günsberg, soweit sie gegen mich gerichtet sind, zurückweisen und bemerke, dass, wenn schon die Publication der Thatsache der Umsetzung des Natriumbicarbonates als, in allgemein bekannten Gründen liegend, überflüssig war, die Publication dieser Gründe selbst in Günsberg's Notiz wohl noch überflüssiger erscheinen muss. Allein es kann zuweilen etwas „selbstverständlich" und dennoch nicht allgemein bekannt sein, wie — Hr. Günsberg bewies!

---

213. Eugen Demole: Ueber Nitrobutan.

(Zehnte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 20. Mai.)

Die bis jetzt bekannten nitrirten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zeigen in ihrem chemischen Verhalten, soweit dasselbe bis vor Kurzem untersucht war, im Allgemeinen eine sehr grosse Uebereinstimmung; erst in der allerjüngsten Zeit fanden die HHrn. V. Meyer und Locher, dass dieselben in gewissen Reactionen höchst characteristische und auffallende Verschiedenheiten zeigen, je nachdem das mit der Nitrogruppe verbundene Alkoholradikal ein primäres oder secundäres ist. Zur genaueren Kenntniss dieser, bisher nur an den bei-

den Nitropropanen beobachteten principiellen Verschiedenheit, so wie anderer, hiermit im Zusammenhang stehender, durch die Natur des Alkoholradicals bedingter Unterschiede ist es nöthig, noch andere isomere Nitrokohlenwasserstoffe darzustellen und dieselben vergleichend zu untersuchen. Schon die der Propylreihe zunächst stehende Gruppe der Butylderivate bietet in dieser Beziehung Aussicht auf eine reiche Ernte; denn hier lassen sich, ausser zwei primären, ein secundärer und ein tertiärer Nitrokörper erwarten, deren Studium interessante Verschiedenheiten verspricht.

Hiernach war eine Untersuchung über Nitrobutane von Wichtigkeit, und ich theile heute das erste Resultat derselben mit, indem ich die Beschreibung des dem Gährungsbutylalkohol entsprechenden Nitrobutan, $C_4 H_9 NO_2$, folgen lasse.

Nitrobutan.

Isobutyljodür — dargestellt aus Gährungsisobutylalkohol[1]) — vom Siedepunkte 106—110° wirkt auf trocknes salpetrigsaures Silber heftig ein. Das Silbersalz war mit etwa dem gleichen Volumen Sand gemengt und befand sich in einem mit vertical aufgerichtetem Kühler versehenen Kolben. Das Jodür wurde in Intervallen, deren Grösse durch die Heftigkeit der Reaction bedingt war, durch den Kühler zugegossen. Um keinen Antheil des Jodürs unzersetzt zu lassen, wurde das Silbersalz in geringem Ueberschusse angewandt. Nachdem alles Jodür zugegeben, wurde einige Zeit im Wasserbade erwärmt, dann aus dem Oelbade destillirt. Das gelblich gefärbte Destillat (105 Gr. aus 250 Gr. Isobutyljodür) ward mit Chlorcalcium entwässert und spaltete sich bei der öfters wiederholten Rectification in Salpetrigsäurebutyläther (unter 100° übergehend) und Nitrobutan vom Siedepunkte 137—140°; daneben wurde eine nicht unbeträchtliche, intermediäre und eine geringe höher (bis 143°) siedende Fraction erhalten. Salpetrigäther und Nitrokörper sind annähernd in gleicher Menge gebildet. Der erstere ward nicht weiter untersucht.

Das Nitrobutan bildet ein schwach gelblich gefärbtes, eigenthümlich pfeffermünzähnlich riechendes Oel, welches auf Wasser schwimmt. Seinen Siedepunkt fand ich, wie schon erwähnt, bei 137—140° (uncorrigirt). Gegen seine niederen Homologen zeigt es eine bemerkenswerthe Verschiedenheit: es wird von Kalilauge zwar gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt, giebt aber mit alkoholischer Natronlauge keinen Niederschlag. Seine Zusammensetzung entspricht der erwarteten Formel $C_4 H_9 NO_2$:

---

[1]) Bezogen von Kahlbaum in Berlin.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	46.60	46.44	46.18
H	8.74	8.85	8.84.

Das so bereitete Nitrobutan ist ganz frei von salpetrigsaurem Aether, wie aus seinem im Folgenden beschriebenen Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff hervorgeht. Seine sauren Eigenschaften sind nicht stark, denn selbst in starker Kalilauge löst es sich erst bei längerem Schütteln.

Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf Nitrobutan. Butylamin.

Durch Eisen und Essigsäure wird das Nitrobutan ohne Nebenprodukte in Butylamin verwandelt. Erwärmt man die Nitroverbindung mit einem Ueberschusse von *ferrum limatum* und verdünnter Essigsäure im Wasserbade, bis der eigenthümliche Geruch des Nitrokörpers verschwunden ist, destillirt darauf mit Kalilauge, leitet die Dämpfe in verdünnte Salzsäure und verdampft die erhaltene Flüssigkeit, so hinterbleibt ein weisses hygroskopisches Salz, das sich leicht und vollständig in kaltem absolutem Alkohol löst. Mit Platinchlorid versetzt, giebt die Lösung des Salzes nicht sogleich einen Niederschlag; doch scheidet sich beim Concentriren der wässrig-alkoholischen Lösung ein in prachtvoll atlasglänzenden, goldgelben Blättern krystallisirendes Platinsalz in reichlicher Menge aus. Eine Platinbestimmung schien genügend, um die Zusammensetzung der erhaltenen Base festzustellen:

	Berechnet für Butylaminplatinchlorid.	Gefunden.
Pt	35.35	35.69.

Die aus dem salzsaurem Salz freigemachte Base besitzt einen stark ammoniakalischen Geruch; die Eigenschaften der beschriebenen Salze stimmen mit den für die Isobutylaminsalze angegebenen überein.

Ich bin gegenwärtig mit einer eingehenderen Untersuchung des erhaltenen Nitrokörpers beschäftigt; zunächst wird es meine Aufgabe sein, den Nachweis zu liefern, dass das darin enthaltene Butyl noch das unveränderte Radical des Gährungsbutylalkohols ist, was man nach den Untersuchungen Linnemann's *a priori* nicht unbedingt anzunehmen berechtigt ist. Bedenkt man indessen, dass die Eigenschaften des oben beschriebenen Platinsalzes genau auf Isobutylaminplatinchlorid passen, während nach Linnemann (Ann. Ch. Ph. 162 S. 22) das Platinsalz des Trimethylcarbinolamins beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als gelbes Pulver erhalten wird, so wird es sehr wahrscheinlich, dass eine Isomerisirung des Alkoholradikals beim obigen Versuche nicht stattgehabt hat. Auch stimmt der Siedepunkt des Nitrokörpers, welcher ca. 12° höher als der des

normalen Nitropropans, ca. 22° höher als der des Pseudonitropropans liegt, gut mit der Annahme einer primären Isobutylverbindung, während ein Trimethylcarbinolderivat viel niedriger sieden müsste.

Bromsubstitutionsprodukte des Nitrobutans lassen sich leicht darstellen und habe ich solche bereits erhalten; auch diese werde ich näher studiren. Ebenso lässt es sich in eine Nitrolsäure überführen. In Kurzem hoffe ich, Weiteres mittheilen zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, den 17. Mai 1874.

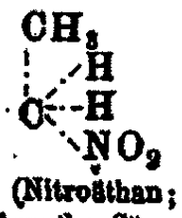
---

214. Victor Meyer und J. Tscherniak: Untersuchungen über die Substitution bei nitrirten Fettkörpern.

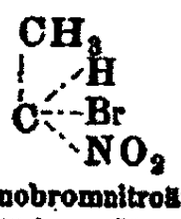
(Eingegangen am 23. Mai.)

Acidität substituirter Nitrokörper.

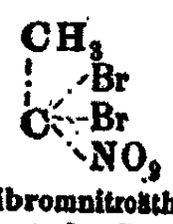
Vor nahezu 1½ Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Wurster das Mono- und Dibromnitroäthan dargestellt und gezeigt, dass, während die Monobromverbindung, wie das Nitroäthan selbst, saure Eigenschaften besitzt (sich in Kalilauge löst und durch Säuren wieder daraus gefällt wird), im Gegensatze hierzu das Dibromnitroäthan ein völlig indifferenter, selbst in der stärksten Kalilauge unlöslicher Körper ist[1]). Diese Verhältnisse wurden durch folgende Formeln erläutert:



(Nitroäthan; schwache Säure).



Monobromnitroäthan; stärkere Säure).



Dibromnitroäthan; neutraler Körper).

Diese Formeln erklären die beobachteten Eigenschaften der Mono- und Dibromverbindung nicht nur vollkommen, sondern liessen dieselben sogar vorhersehen: das Monobromnitroäthan enthält, wie das Nitroäthan, Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben C-Atom und es ist daher das in der Wirkungssphäre der Nitrogruppe befindliche Wasserstoffatom acidificirt, durch Metalle vertretbar geworden; die sauren Eigenschaften des Nitroäthans sind sogar durch den Eintritt eines negativen Bromatoms erhöht worden.

Das Dibromnitroäthan enthält keinen Wasserstoff mehr mit der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom; trotzdem also ein weiteres, an und für sich negatives Atom (Brom) eingetreten, muss

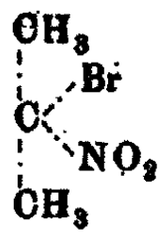
---

[1]) Diese Berichte VI, S. 96.

die Verbindung indifferent, ohne jede saure Eigenschaften sein, da kein H-Atom durch die Nähe einer Nitrogruppe beeinflusst wird [1]).

War diese Erklärung der beobachteten Erscheinungen richtig, so liess sich eine interessante, prinzipielle Verschiedenheit bei der Substitution der primären und secundären Nitrokörper prognosticiren. Die angeführten Betrachtungen führen nämlich ohne Weiteres zu dem Schlusse, dass ein secundärer Nitrokohlenwasserstoff, z. B. Pseudonitropropan, schon durch Eintritt eines Bromatoms seine sauren Eigenschaften gänzlich einbüssen muss, während ein primärer (Nitroäthan, normales Nitropropan) durch Aufnahme eines Bromatoms seine sauren Eigenschaften verstärken, durch Eintritt eines zweiten Bromatoms aber dieselben verlieren muss.

Normales- und Pseudonitropropan sind beide schwache Säuren, sie lösen sich in Kali und werden durch Säuren wieder gefällt. Ihre beiden Monobromderivate aber müssen nach Obigem, da sie den Formeln:



und

(Brom-Pseudonitropropan neutral) (Brom-Nitropropan sauer)

entsprechen, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen; das erstere muss im Kali unlöslich, das zweite darin löslich sein.

Anzahl der eintretenden Bromatome.

Noch eine zweite wichtige Verschiedenheit der primären und secundären Nitrokörper lässt sich aus Obigem vorhersehen: V. Meyer und Wurster fanden, dass bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf eine wässrige Lösung von Kaliumnitroäthan sich ein Oel abscheidet, das sich bei systematischem Fractioniren spaltet in Nitroäthan, Monobrom- und Dibromnitroäthan. Das gleichzeitige Auftreten dieser 3 Körper ist leicht verständlich [2]), wenn man bedenkt, dass Brom auf Nitroäthan allein nicht, leicht aber auf sein Kaliumderi-

---

[1]) Wenige Thatsachen dürften geeigneter sein, den Einfluss, welchen die Natur und namentlich die Stellung neu eintretender Atome auf die Eigenschaften einer Substanz ausüben, in Vorlesungen zu erläutern. Man pflegt hervorzuheben, dass das Phenol, eine schwache Säure, durch successiven Eintritt von Nitrogruppen schliesslich in eine starke Säure umgewandelt wird. Noch lehrreicher ist es aber, will man den Einfluss der Lage der Atome erläutern, zu betrachten, wie eine schwache Säure (Nitroäthan) durch den Eintritt eines Bromatoms stärker sauer, durch ein zweites Bromatom vollkommen neutral gemacht wird.

[2]) V. Meyer, Liebig's Annalen 171, S. 51.

vat einwirkt. Offenbar wirkt Brom auf Kaliumnitroäthan zuerst nach der Gleichung:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right. + Br_2 = KBr + C_2H_4\left\{\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix}\right..$$

Das so gebildete Bromnitroäthan wirkt nur, als stärkere Säure, auf noch unangegriffenes Kaliumnitroäthan, in dem es Nitroäthan frei macht und sich an dessen Stelle mit dem Kalium verbindet:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right. + C_2H_4BrNO_2 = C_2H_5NO_2 + C_2H_3\left\{\begin{matrix}Br\\K\\NO_2\end{matrix}\right..$$

Es wird also freies Nitroäthan abgeschieden, das vom Brom nicht mehr angegriffen wird; dagegen ist das Bromnitroäthan nun theilweise als Kaliumsalz vorhanden und wird daher durch Brom weiter in Dibromnitroäthan umgewandelt:

$$C_2H_3\left\{\begin{matrix}Br\\K\\NO_2\end{matrix}\right. + Br_2 = KBr + C_2H_3\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\NO_2\end{matrix}\right.$$

und so erklären die sauren Eigenschaften des Monobrommitroäthans sehr einfach das gleichzeitige Auftreten von Nitroäthan und seine beiden Bromverbindungen.

Wendet man diese Betrachtungen auf die Homologen des Nitroäthans an, so sieht man leicht, dass alle primären Nitro-Kohlenwasserstoffe sich dem Nitroäthan gleich verhalten, d. h. bei Einwirkung von Brom auf ihre Kaliumsalze, neben unverändertem Nitrokörpern, ein Mono- und ein Dibromprodukt geben müssen, weil ja ihre Monobromderivate Säuren sind.

Die secundären Nitroverbindungen dagegen können bei Einwirkung von Brom auf ihre Kaliumsalze nur ein einziges Produkt, nämlich eine Monobromverbindung liefern, welche frei von sauren Eigenschaften ist und daher weder unangegriffene Nitroverbindung aus dem Kalisalze abscheiden, noch sich selbst mit Kali verbinden kann, und also der weiteren Einwirkung des Broms unzugänglich ist.

Bromsubstitutionsprodukte der Nitropropane.

Um die eben dargelegten Ansichten zu prüfen, haben wir die beiden Nitropropane in der angedeuteten Richtung untersucht und unsere Erwartungen in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Die obigen Regeln verlangen nämlich das Eintreffen folgender Umstände:

1) Das Kaliumsalz des normalen Nitropropans, mit 1 Mol. Brom behandelt, muss, neben Nitropropan, Mono- und Dibromnitropropan bilden.

2) Pseudonitropropan, als Kaliumsalz mit 1 Mol. Brom behandelt, muss, ohne Nebenprodukte, nur Monobrom-Pseudonitropropan bilden.

3) Einfach gebromtes normales Nitropropan muss entschieden sauer (in Kali löslich und durch Säuren wieder fällbar) sein. Das isomere, einfach gebromte Pseudonitropropan muss indifferent (in Kalilauge unlöslich) sein.

4) Dibromnitropropan (normales) muss indifferent (in Kali unlöslich) sein.

Die folgenden Versuche werden die Richtigkeit aller dieser Voraussetzungen beweisen.

Einwirkung von Brom auf Kalium-Pseudonitropropan.

Pseudonitropropan wurde in genau der äquivalenten Menge starker wässriger Kalilauge aufgelöst und unter Abkühlung und fortwährendem Umschütteln allmälig 1 Mol. Brom zugefügt. Jeder Tropfen wird unter heftiger Reaction entfärbt. Nach Zusatz der berechneten Menge Brom ist die Reaction beendet; denn nun wird die Flüssigkeit durch weiteren Bromzusatz sogleich gelb.

Während der Reaction scheiden sich reichliche Mengen eines schweren, stechend riechenden Oeles am Boden des Gefässes ab. Das Oel wurde mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet; seine Menge betrug 132 pCt. des angewandten Pseudonitropropans.

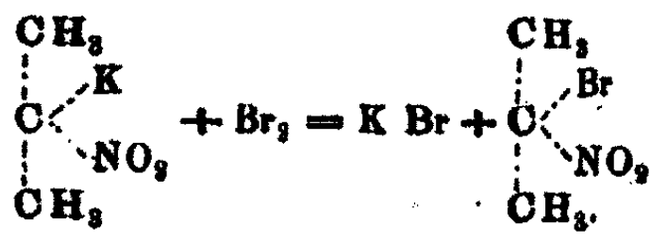
Während das analog dargestellte rohe gebromte Nitroäthan, da es 3 Verbindungen enthält, anfangs ganz unstationär von 100—160° siedet, destillirt das eben beschriebene gebromte Rohprodukt sogleich bei der ersten Destillation zwischen etwa 5 Graden über; eine einmalige Rectification genügt, um daraus chemisch reines Monobrom-Pseudonitropropan darzustellen. Wie vorauszusehen, waren Nebenprodukte nicht entstanden; dass die Ausbeute nicht die theoretische ist, ist nur eine Folge der beim Scheiden, Waschen und Trocknen des Oels unvermeidlichen Verluste.

Die Analyse ergab die Formel $C_3H_6\left\{\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix}\right.$.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	47.62	47.88
C	21.73	21.42
H	3.58	3.58.

Das Monobrom-Pseudonitropropan ist ein schweres, stark lichtbrechendes Oel, welches constant bei 148—150° siedet; sein Geruch ist stechend und reizt die Augen zu Thränen, jedoch bei weitem weniger stark, als Chlorpikrin und die gebromten Nitroäthane. In concentrirter Kalilauge ist es völlig unlöslich und wird durch dieselbe beim anhaltenden Schütteln nicht verändert. (Bromnitroäthan löst sich bekanntlich in Kalilauge unter Erhitzung auf.) Diese aus seiner erwarteten Constitution vorher abgeleitete Eigenschaft macht

es unzweifelhaft, dass seiner Bildung und Constitution die folgende Formel entspricht:



Einwirkung von Brom auf Kaliumnitropropan (normales).

Diese Reaction verläuft genau in derselben Weise wie die Einwirkung des Broms auf Kaliumnitroäthan. Der Versuch wurde ebenso, wie oben für Pseudonitropropan beschrieben, ausgeführt. Auch hier zeigte nach Zusatz von gerade einem Mol. Gewicht Brom die eintretende Gelbfärbung die Beendigung der Reaction an. Wir erhielten ein schweres, der gebromten Pseudoverbindung gleich riechendes Oel; während aber im vorigen Falle das Rohprodukt sogleich einen fast völlig constanten Siedepunkt zeigte, siedete, wie wir auch erwartet hatten, das in diesem Versuche erhaltene Oel nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zwischen 125 und 180°, ohne dass das Thermometer an irgend welcher Stelle stationär wurde. Nach den beim Nitroäthan gewonnenen Erfahrungen konnten wir nicht in Zweifel sein, dass dasselbe ein Gemenge von Nitropropan, Monobrom- und Dibromnitropropan sei. In der That, als wir das Produkt einer etwa 10 Mal wiederholten systematischen Fractionirung unterwarfen, spaltete sich dasselbe fast vollständig in 3 Hauptfractionen, von denen die erste fast nur Nitropropan enthielt, während die beiden andern sich als die erwähnten Bromverbindungen erwiesen. Sehr leicht gelingt die völlige Reindarstellung des

Dibromnitropropans.

Wir überzeugten uns sehr bald, dass die Mittelfraction, in welcher das Monobromprodukt zu suchen war, sich leicht und unter Erwärmung in Kali löste, während die oberen sich darin unlöslich erwiesen. Um daher das Dibromprodukt rein zu erhalten, schüttelten wir die höchsten, oberhalb 175° siedenden Fractionen mit starker Kalilauge; diese entzog ihnen die Spuren noch darin enthaltener Monobromverbindung völlig und das von der Lauge getrennte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Oel war nach einmaliger Rectification vollkommen reines Dibromnitropropan. Bei der Analyse ergab es:

	Berechnet.	Gefunden.
Br	64.77	64.50.

Das Dibromnitropropan bildet ein farbloses Oel, welches ziemlich stechend riecht und constant bei 184—186° siedet. Als characte-

ristische Eigenschaft desselben können wir nur hervorheben, dass dasselbe in concentrirter Kalilauge unlöslich ist und von derselben nicht verändert wird.

Monobromnitropropan.

Das Monobromnitropropan muss, wie die analoge Aethanverbindung, durch fortgesetztes Fractioniren rein erhalten werden Absolute Trennung desselben vom Dibromprodukt durch Ausziehen mit Kalilauge und Ausfällen mit einer Säure ist auch hier unzweckmässig, da es, obwohl in Kalilauge leicht löslich und daraus wieder fällbar, doch hierbei, wie die Aethanverbindung, stets eine geringe Zersetzung erleidet und hernach weniger rein erhalten wird.

Durch fortgesetzte Fractionirung gereinigt, bildet das Monobromnitropropan ein schweres, stechend riechendes, äusserlich von der vorher beschriebenen Bromverbindung nicht zu unterscheidendes Oel.

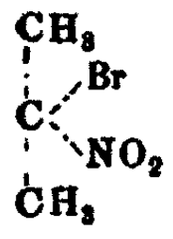
Den Siedepunkt, den wir trotz andauernden Fractionirens nicht ganz constant erhalten konnten, fanden wir bei 155—160°, doch gingen auch von 160—165° noch erhebliche Mengen über. Bei der Analyse ergab es:

	Berechnet.	Gefunden.
Br	47.62	48.50.

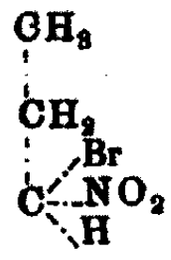
Wie der etwas zu hohe Bromgehalt zeigt, enthielt die Verbindung noch ein wenig Dibromnitropropan, welches wir durch Fractioniren nicht absolut entfernen konnten. In der That hinterblieb beim Lösen des Oels in Kalilauge ein winziges Tröpfchen, das in der schweren Kalilauge zu Boden sank und unzweifelhaft aus Dibromnitropropan bestand.

Wie schon erwähnt, unterscheidet die Verbindung sich wesentlich von dem isomeren Monobrom-Pseudonitropropan, das in Kalilauge unlöslich ist, dadurch, dass es entschieden saure Eigenschaften besitzt, indem es sich in Kalilauge unter Erwärmung löst und durch Säuren wieder abgeschieden wird.

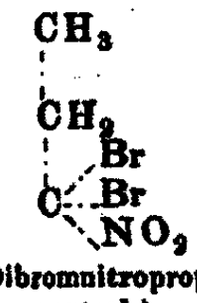
Nach dem Mitgetheilten wird man die folgenden Constitutionsformeln für die von uns beschriebenen Verbindungen wohl nicht bezweifeln können:



(Brompseudonitropropan; neutral.)



(Gebromtes normales Nitropropan; sauer.)



(Dibromnitropropan; neutral.)

Wenn sich, wie wir nicht bezweifeln, die in der Aethyl- und Propylreihe gewonnenen Erfahrungen auch in anderen Reihen bestätigen, so besitzen wir darin ein Mittel, das, ähnlich wie die zuvor beschriebene Bildung von Nitrolsäuren, erlaubt zu bestimmen, ob ein Nitrokörper ein primäres oder ein secundäres Alkoholradical enthält; die secundären Nitrokörper werden nur ein, und zwar ein indifferentes Monobromderivat liefern, die primären dagegen ein Mono- und ein Dibromderivat, von denen das erste sauer, das zweite indifferent ist.

Wir gedenken nunmehr auch ein tertiäres Nitroderivat (aus tertiärem Jodbutyl) darzustellen; nach unseren bisherigen Erfahrungen erwarten wir, dass dieser Körper überhaupt gar kein Bromsubstitutionsprodukt liefern wird, eben so wie ihm selbst wahrscheinlich saure Eigenschaften abgehen werden.

Ein gewisses Interesse beanspruchen in dieser Hinsicht endlich die Substitutionsprodukte des Nitromethans. Das Nitromethan ist der einzige Nitrokörper, dessen Dibromderivat $CHBr_2NO_2$ vermuthlich noch saure Eigenschaften besitzen wird und welches erst nach Einführung von 3 Atomen Brom ein indifferentes Substitutionsprodukt (Brompicrin) liefert. Die Darstellung der Bromderivate des Nitromethans ist von uns bereits in Angriff genommen.

Zürich, den 22. Mai 1874.

---

215. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Die bei Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Paratoluidin entstehenden beiden Sulfosäuren sind die Ortho- und Metasulfosäure; gleichzeitig bildet sich noch eine Disulfosäure. Diese Metasulfosäure und die Disulfosäure hat Dr. v. Pechmann untersucht.

Ueber Darstellung, Trennung u. s. w. der Säuren verweise ich auf die demnächst in den Annalen erscheinende ausführlichere Abhandlung. — Die Metasulfosäure liefert bei der Destillation mit Kalihydrat Paratoluidin; erhitzt man aber in einer Schale weniger stark, so tritt Paraoxybenzoösäure mit Spuren von Protocatechusäure auf.

Die aus der Metasulfosäure mit salpetriger Säure sich bildende Diazoverbindung giebt bei der Zersetzung mit Weingeist unter erhöhtem Druck

Metasulfotoluolsäure, die in farblosen, zerfliesslichen Krystallen anschiesst. Die Zusammensetzung des

Bariumsalzes ist $(C_7 H_7 SO_3)_2 Ba, 2H_2 O$, des

Bleisalzes, $(C_7 H_7 SO_3)_2 Pb, H_2 O$. — Das Chlorür ist ein nicht krystallisirendes Oel, das Amid bildet Tafeln, die etwas unter 100° schmelzen.

Beim Kochen mit Wasser wird aus der Diazoverbindung

Parakresolmetasulfosäure erhalten, von welcher die folgenden Salze untersucht wurden:

Kaliumsalz, $C_7 H_7 SO_4 K, 2H_2 O$;

Bariumsalz, $(C_7 H_7 SO_4)_2 Ba$ und $C_7 H_7 SO_4 Ba, 2H_2 O$;

Bleisalz, $(C_7 H_7 SO_4)_2 Pb, 3H_2 O$

Aus dieser Säure entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Paraoxybenzoësäure mit geringen Mengen Protocatechusäure.

Die Kresolsulfosäure verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure in

Dinitrokresol, das auch entsteht, wenn die Diazoverbindung, in concentrirter Salpetersäure gelöst, längere Zeit stehen gelassen wird, oder wenn man die wässrige Lösung, aus welchen die Diazoverbindung sich abgeschieden hat, eindampft. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 84° schmelzen, und vereinigt sich mit Basen zu schön roth gefärbten wasserfreien Salzen. Untersucht wurden:

Ammoniumsalz, $C_7 H_5 (NO_2)_2 ONH_4$;

Kaliumsalz, $C_7 H_5 (NO_2)_2 OK$;

Bariumsalz, $(C_7 H_5 (NO_2)_2 O)_2 Ba$;

Bleisalz, $(C_7 H_5 (NO_2)_2 O)_2 Pb$;

Silbersalz, $C_7 H_5 (NO_2)_2 OAg$.

Aus der Diazoverbindung entsteht bei Einwirkung der Bromwasserstoffsäure die

Parabrommetasulfotoluolsäure, farblose Blättchen oder Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Bariumsalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba, 7H_2 O$;

Bleisalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 3H_2 O$.

Das Chlorid bildet bei 61°, das Amid bei 147° schmelzende Nadeln.

Die Metasulfosäure des Toluidins zersetzt sich bei Behandlung mit 2 Mol. Brom vollständig in Schwefelsäure und Dibromtoluidin (Schmelzp. 74°), mit weniger Brom entsteht ausserdem eine

Bromsulfotoluidinsäure, $3\left(C_6 H_2 Br \begin{cases} CH_3 \\ SO_3 H \\ NH_2 \end{cases}\right), 2H_2 O$, die in gelblichen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Nadeln krystallisirt:

Kaliumsalz, $C_7 H_7 Br NSO_3 K$;

Bariumsalz, $(C_7 H_7 Br NSO_3)_2 Ba, 2H_2 O$;

Bleisalz, $(C_7 H_7 Br NSO_3)_2 Pb$;

Silbersalz, $C_7 H_7 Br NSO_3 Ag$.

Die aus dieser gebromten Säure dargestellte Diazoverbindung ist ein braunrothes, krystallinisches Pulver, welches, mit Weingeist zerlegt, eine

Bromsulfotoluolsäure liefert:

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K$;

Bariumsalz, $2(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba, 7 H_2 O$;

Bleisalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 3 H_2 O$.

Das Chlorid krystallisirt in bei 53° schmelzenden Nadeln, das Amid in bei 134° schmelzenden Blättchen.

Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus der Metasulfosäure des Toluidins eine

Orthonitrodiazoverbindung, $C_6 H_2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \\ SO_3 \\ N \end{matrix} \right. \!\!>N$, die in Nadeln krystallisirt. Aus ihr wurde mit absolutem Alkohol die Nitrosulfotoluolsäure dargestellt und diese mit Schwefelammonium in die Amidosäure übergeführt, welche, mit Kalihydrat destillirt, Orthotoluidin lieferte, wodurch die Orthostellung der Gruppe NO_2 bewiesen ist.

Die Disulfosäure, $C_6 H_2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \\ (SO_3 H)_2 \end{matrix} \right.$, $H_2 O$ bildet sich beim Erhitzen der Ortho- und Metasulfosäure des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure, daher in ihr die Gruppen $SO_3 H$ die Stellen 2 und 3 besetzt haben müssen. Sie krystallisirt in Warzen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, und giebt ein Bariumsalz, das $C_7 H_7 N(SO_3)_2 Ba, 3 H_2 O$ zusammengesetzt ist.

Greifswald, den 22. Mai 1874.

---

216. Karl Heumann: Bequemste Darstellungsweise des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Es sind eine ganze Reihe von Bildungsarten des Kupferchlorürs bekannt, von denen sich aber die meisten ihrer geringen Ergiebigkeit halber nicht zu Darstellungsmethoden dieser Verbindung eignen.

Durch Einleiten von schwefeliger Säure in die gemischten Lösungen von Kochsalz und Kupfersulfat oder durch längeres Digeriren von Kupferchlorid mit Kupferspähnen oder von Kupferhammerschlag mit Salzsäure erhält man reines Kupferchlorür, doch sind diese Manipulationen umständlich und zeitraubend. Dagegen liefert eine schon von

Proust[1]) angegebene, erst neuerdings von R. Böttger wiederum empfohlene Methode[2]) durch Fällung einer Lösung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür augenblicklich ein sehr reines Produkt. Leider hat diese Bereitungsweise den Nachtheil, dass man, um nur einigermassen beträchtliche Quantitäten Kupferchlorür zu erhalten, viel Zeit auf die Gewinnung der Materialien verwenden muss, wobei besonders die Darstellung des Zinnchlorürs mühsam ist.

Bei Versuchen, die ich über die Einwirkung des Zinkstaubs auf Zinnober, Schwefelkupfer u. s. w. anstellte und die nächstens in den Annal. Chem. & Pharm. veröffentlicht werden sollen, prüfte ich auch das Verhalten des feinzertheilten Zinks auf Kupferoxyd bei Gegenwart verschiedener Lösungsmittel und gelangte dabei zu einer äusserst einfachen und bequemen Darstellungsweise des Kupferchlorürs.

Man mische 14.2 Theile pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Theilen gewöhnlichem Zinkstaub sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe, concentrirte Salzsäure, die sich in einem Becherglase befindet. Beim jedesmaligen Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaction statt, wobei, wenn mit zu grossen Mengen gearbeitet wurde, auch Uebersprudeln der Flüssigkeit eintreten kann. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, dann fügt man neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein u. s. f., bis diese allmälig ganz verbraucht ist. Zuletzt giesst man, wenn sich weisses Pulver abgeschieden haben sollte, nochmals Salzsäure zu, lässt die braungelbe Flüssigkeit sich einige Augenblicke klären und giesst sie, ohne den geringen aus metallischem Kupfer bestehenden Niederschlag aufzurühren, in einen Kolben, der hierauf mit ausgekochtem Wasser bis oben angefüllt und verkorkt wird.

Das Kupferchlorür scheidet sich alsbald als schneeweisses Krystallpulver aus, das, um es ganz rein zu erhalten, noch mit destillirtem Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet werden muss.

Da die Materialien Kupferoxyd und Zinkstaub stets in grosser Menge in den Laboratorien zu finden sind, so ist diese Bereitungsweise des Kupferchlorürs sicher viel einfacher, bequemer und auch billiger wie die seither bekannten Methoden. Das angegebene Mischungsverhältniss ist aus der Umsetzungsgleichung

$$2CuO + Zn + 4HCl = Cu_2Cl_2 + ZnCl_2 + 2H_2O$$

entnommen, doch enthält das Gemenge, weil auch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, einen kleinen Ueberschuss an Zink, der nicht

[1]) Gmelin's Handbuch.
[2]) Chem. Centralblatt 1874, S. 99.

überschritten werden darf, weil sonst das Kupferchlorür noch weiter zersetzt und auch metallisches Kupfer abgeschieden wird.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums, Mai 1874.

---

217. W. Weith: Zur Entschwefelung der Senföle.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im Anschlusse an seine Untersuchung über das aetherische Oel von *Nasturtium officinale* [1]) theilt Hr. A. W. Hofmann Versuche mit, die er über die Entschweflung des Phenylsenföls durch metallisches Kupfer angestellt hat, und deren Resultate wesentlich von meinen Erfahrungen [2]) abweichen. Ich bin daher genöthigt, auf diese Reaction zurückzukommen.

Zunächst kann ich mich nicht der Ansicht des Hrn. A. W. Hofmann anschliessen, dass Isocyanphenyl und Benzonitril Produkte eines complexen Zersetzungsprocesses des Phenylsenföls seien. Die Bildung des durch seinen penetranten Geruch so gut charakterisirten Isocyanürs erfolgt bei so niederer Temperatur (30—40° unter dem Siedepunkte des Senföls) unter gleichzeitiger Schweflung des Kupfers, dass bei dieser Bildung ein tiefer greifender Process nicht wohl anzunehmen ist. Dass das zunächst entstehende Cyanür durch blosses Erhitzen in das als Endprodukt der Reaktion auftretende Benzonitril übergeht, habe ich durch direkten Versuch bewiesen. Ich konnte aus nach Hofmann's Methode (aus Anilin und Chloroform) dargestellten Isocyanphenyl durch einstündiges Erhitzen auf 250° leicht Benzonitril erhalten.

Die Synthesen der Benzoësäure, Toluylsäure, Naphtoësäure [3]) aus den betreffenden Monaminen können übrigens als ältere Beweise für den Uebergang der aromatischen Isocyanüre in die Nitrile betrachtet werden, da aus den bei dieser Reaction zunächst entstehenden Formamiden unter Wasserabspaltung nur Isocyanüre entstehen können, die sich dann sofort zu Nitrilen umlagern.

Zum Ueberfluss habe ich noch nachträglich diese Umwandlung auch für die Tolylreihe experimentell constatirt. Orthotoluidin wurde mittelst Chloroform und alkoholischem Kaliumhydrat in Isocyanür verwandelt, das überschüssige Kali durch reine Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol aus der filtrirten Flüssigkeit abdestillirt. Der Rückstand, eine Mischung von intakter Basis und Isocyanorthotolyl, wurde

---

[1]) Diese Ber. VII, S. 522.
[2]) Diese Ber. VI, S. 210.
[3]) A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chemie 3, S. 162 und 4, S. 291.

unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Schon nach einer halben Stunde hatte sich der fürchterliche Isocyanürgeruch verloren. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des beigemengten Toluidins mit salzsaurem Wasser destillirt. Es ging ein völlig farbloses Oel über, welches den Geruch, überhaupt alle Eigenschaften des Orthotoluonitrils besass und bei der Zersetzung mit wässeriger Salzsäure bei 200° glatt Salmiak und völlig reine Orthotoluylsäure lieferte. Schmelzpunkt der Säure 102°. Als Destillationsrückstand blieb neben sehr viel unverändertem Orthotoluidinchlorhydrat eine nicht unbeträchtliche Menge eines schwach basichen Harzes. Es konnte bei der grossen Menge unveränderten Toluidins auf keine grosse Ausbeute an Säure gerechnet werden; immerhin wurden unter Anwendung von 20 Grm. Basis 1.7 Grm. Orthotoluylsäure erhalten, entsprechend 8.5 pCt.

Verhalten des Phenylsenföls bei höherer Temperatur.

Da Sulfocarbanilid beim Erhitzen für sich dieselben Produkte liefert wie beim Erhitzen mit Kupferpulver, war es nicht unmöglich, dass Isocyanphenyl resp. Benzonitril ihre Entstehung einem complexen Zersetzungsprocess des Phenylsenföls verdankten, der vielleicht durch die Gegenwart von Kupfer nur begünstigt würde. Obgleich eine solche bei der niedrigen Temperatur, bei der die Kupfer-Phenylsenföl-Reaction erfolgt, und bei der mit der Isocyanürbildung parallel laufenden Schwefelung des Kupfers wenig Wahrscheinlichkeit hatte, wurde doch reines Phenylsenföl für sich während 5—6 Stunden auf 250—260° erhitzt.

Das Versuchsrohr öffnete sich ohne Druck. Der Röhreninhalt hatte den Siedepunkt und alle Eigenschaften des Phenylsenföls. Um auf etwa beigemengtes Benzonitril zu prüfen, wurde der ganze Röhreninhalt, zur Fixirung des Senföls, mit überschüssigem Anilin versetzt, eine Zeit lang erwärmt und dann mit Wasser destillirt. Das milchige Destillat wurde auf Zusatz wässeriger Salzsäure völlig geruchlos und klar bis auf Spuren fester Flocken, die sich als Sulfocarbanilid erwiesen. Der Destillationsrückstand enthielt nur reines Sulfocarbanilid — es war die ganze Masse des Phenylsenföls unverändert geblieben. Bei Abwesenheit von Kupfer entsteht also aus dem Phenylsenföl selbst bei 250° keine Spur von Benzonitril. In einer zweiten Röhre, die, mit derselben Menge Phenylsenföl und mit reinem Kupfer beschickt, genau gleichen Bedingungen unterworfen worden war, liess sich reichlich Benzonitril nachweisen.

Ausbeute.

In der citirten Abhandlung bemerkt Hr. Hofmann, dass er durch Entschwefeln von Phenylsenföl statt einer befriedigenden Ausbeute stets nur wenige Procente Benzonitril erhalten habe. Wie nach-

folgende Zahlen ergeben, erhielt ich durchschnittlich 20 pCt. der theoretischen Menge an Benzoësäure. Erwägt man, dass nach vollendeter Entschwefelung das gebildete Benzonitril aus einer grossen Masse von Kupfer und Schwefelkupfer über freiem Feuer abdestillirt wurde[1]), also durch eine Operation gewonnen wurde, bei welcher Verluste unvermeidlich sind, dass die Bildung von Benzonitril aus Phenylsenföl auf zwei Reaktionen beruht, von denen die letztere, Uebergang des Isocyanürs in Nitril, wie ich früher[2]) hervorhob, wesentliche Mengen von Nebenprodukten liefert, so ist eine solche Ausbeute sicher als eine befriedigende zu bezeichnen. Die nachstehend erwähnten Quantitäten von Benzoësäure erhielt ich durch halbstündiges Erhitzen von Phenylsenföl mit dem doppelten Gewichte Kupfer auf 180–230° (Maximaltemperatur), Abdestilliren über freiem Feuer und Zersetzen des erhaltenen Destillates durch Salzsäure bei 200°. Die gebildete Benzoësäure wurde an Ammoniak gebunden, filtrirt, und aus der so gut wie farblosen Lösung die Säure durch Salzsäure gefällt und durch Ausschütteln mit Aether gewonnnen.

5 Grm. Phenylsenföl lieferten 0.9 Grm. Benzoësaure, entsprechend 19 pCt. der theoretischen Menge.

2 Grm. Senföl ergaben 0.3 Grm. Benzoësäure, entsprechend 17 pCt.

1.8 Grm. Phenylsenföl lieferten 0.36 Grm. Benzoësäure, entsprechend 22 pCt.

Die erhaltene Säure war rein, sie hatte den richtigen Schmelzpunkt 121°. Durch rasches Abdestilliren und Anwendung geringer Quantitäten scheint sich die Ausbeute zu steigern.

Günstiger stellt sich die Ausbeute an Orthotoluylsäure aus dem betreffenden Senföl. Es wurden durchschnittlich 30 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Zu allen in meinen früheren Mittheilungen beschriebenen Versuchen verwendete ich nicht mehr als etwa 15 Grm. Orthotoluylsenföl.

Wenn die Entschweflung der Senföle durch Kupfer in der Phenylreihe nur als Reaktion Interesse hat, ist dieselbe in der Tolylreihe unzweifelhaft die beste Darstellungsmethode für die Orthosäure.

Nebenprodukte bei der Darstellung von Benzonitril aus Phenylsenföl.

Hr. Hofmann fand, dass bei der Behandlung des Phenylsenföls mit Kupfer erhebliche Mengen von Sulfocarbanilid entstehen, während ich angegeben habe, dass das noch einmal über Kupfer rektificirte Produkt der Phenylsenföl-Kupfer-Reaktion vollständig schwefelfrei sei.

---

[1]) Das Nitril lässt sich aus dem Oelbade nur schwierig abdestilliren.

[2]) Diese Ber. VI, S. 214.

Ich habe früher speciell auf unverändertes Senföl und auf Sulfocarbanilid geprüft. Bei Wiederholung der Versuche fand ich meine Angabe durchaus bestätigt. Durch sorgfältig geleitete Operation wurde sogar ein Destillat erhalten, welches auch ohne nochmalige Rectification über Kupfer sich als frei von Sulfocarbanilid erwies, sich beim Erhitzen mit Silbernitrat und Ammoniak in alkoholischer Lösung durchaus nicht trübte, während die geringste Menge Sulfocarbanilid unter solchen Umständen Schwefelsilber abscheidet.

Auch als reines Phenylsenföl (3 Grm.) mit Kupfer im zugeschmolzenen Rohre während 2 Stunden erhitzt worden war, konnte im Reactionsprodukt keine Spur von unverändertem Phenylsenföl oder von Sulfocarbanilid nachgewiesen werden. Ein Theil der erhaltenen Masse, mit Alkohol ausgekocht, gab eine Lösung, die mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Spur von Schwefelsilber fallen liess. Der Rest wurde über freiem Feuer abdestillirt, und das ganze Destillat mit demselben negativen Erfolge auf Sulfocarbanilid geprüft. Das zu diesen Versuchen benutzte Phenylsenföl war durch zweimalige Rectification über Phosphorsäureanhydrid von etwa beigemengtem Sulfocarbanilid befreit worden.

Die Abwesenheit von Sulfocarbanilid in dem Phenylsenföl-Kupfer-Reactionsprodukt ergiebt sich übrigens auch aus der Thatsache, dass beim Erhitzen desselben auf 200° (zum Zwecke der Verseifung des Nitrils) Schwefelwasserstoff nicht auftrat. Sulfocarbanilid zersetzt sich bekanntlich unter diesen Umständen mit Wasser zu Kohlensäure, Anilin und Schwefelwasserstoff. Wie Hofmann, habe auch ich beobachtet und früher erwähnt, dass bei der Destillation der Senföle mit Kupfer nach dem Nitril eine zunächst dickflüssige (harzige), später krystallinisch erstarrende Masse übergeht. Es ist mir jetzt gelungen, in dieser hochsiedenden Fraktion die Gegenwart von Diphenylamin nachzuweisen. Durch Ausfällen seiner Benzollösung durch Salzsäuregas, Zersetzen des Chlorhydrates durch Natronlauge und Destillation wurde das Diphenylamin rein erhalten. Es wurde erkannt an dem Schmelzpunkt 54°, durch die Hofmann'sche Reaktion (Salzsäure-Salpetersäure) durch sein Verhalten zu heisser und kalter Schwefelsäure sowie durch das charakteristische Farbenspiel[1]), das beim Zusammentreffen seiner schwefelsauren Lösung mit Kaliumnitrit sich zeigte. Ausserdem konnte ich unter den Destillationsprodukten Anilin, Blausäure, Ammoniak und in seltenen Fällen Spuren von Schwefelwasserstoff constatiren. Ob diese Körper der blossen Einwirkung der Wärme auf das Benzonitril oder anderen sekundären Reaktionen ihr Entstehen verdanken, werde ich durch spätere Versuche zu entscheiden suchen, glaube aber nicht, dass ihr Auftreten die Richtigkeit der von mir ge-

[1]) E. Kopp.

gebenen Interpretation des Entschweflungsprocesses der Senföle irgendwie beeinträchtigt.

Selbstverständlich bin ich nicht in der Lage, die Differenz zwischen den Beobachtungen Hofmann's und den meinigen zu erklären. Die Thatsache, dass Hofmann in grösserem Massstab, ich mit kleinen Mengen gearbeitet habe, genügt dazu nicht. Das Auftreten geringer Mengen von Sulfocarbanilid ist noch erklärlich, es könnte dieser Körper entstanden sein durch Vereinigung von Phenylsenföl, das sich durch Verflüchtigung der Reaktion entzogen, mit bei der schliesslichen Destillation über freiem Feuer entstandenen Anilin. —

Vielleicht ist es mir gestattet, noch einen anderen Umstand zu berühren. Als ich kürzlich die Versuche über das Verhalten des Phenylsenföls zu Kupfer wiederholte, war ich in einem Falle überrascht, im Gegensatz zu meinen früheren Beobachtungen die Angaben Hofmann's bestätigt zu finden. Neben viel intaktem Phenylsenföl und neben Sulfocarbanilid erhielt ich nur äusserst geringe Mengen von Benzonitril. Eine Wiederholung des Versuches unter Benutzung einer Probe desselben Senföls, dessen ich mich früher bediente, führte zu dem gleichen Resultate. Das zu den beiden Versuchen dienende Kupfer war im hiesigen Laboratorium durch Ausfällen von Kupfervitriol mit Zink und Ausglühen des mit Schwefelsäure ausgekochten Metallniederschlages im Wasserstoffstrom selbst dargestellt worden. Es war von rein rother Farbe und wurde einen Tag nach seiner Bereitung angewandt. Das auffallend verschiedene Verhalten des Präparates veranlasste eine nähere Prüfung desselben. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, lieferte es eine intensiv blaue Färbung, Salzsäure verwandelte es unter Erhitzung in weisses Kupferchlorür, während die Farbe der Lösung die gleichzeitige Anwesenheit von Kupferchlorid anzeigte. Eine quantitative Analyse des Präparates ergab nur 82 pCt. Kupfer. Obgleich ich früher[1]) ähnliche Erfahrungen mit käuflichem Kupfer gemacht hatte, war trotzdem Kupferoxydul statt Kupfer zur Anwendung gekommen.

Ob das Kupferoxydul durch eine unvollständige Reduktion des vorher oxydirt gewesenen Metalls sich gebildet hat oder ob, was wahrscheinlicher, das im Wasserstoffstrom nicht zu heftig geglühte Metall, ähnlich dem pyrophorischen Eisen, die Eigenschaft hat, sich leicht rasch zu oxydiren muss ich vorläufig dahin gestellt sein lassen.

Da die Wiederholung meiner früheren Versuche mir dieselben Resultate ergab, bin ich genöthigt, die von mir gemachten Angaben aufrecht zu erhalten.

Zürich, Mai 1874.

[1]) Diese Ber. VI. S. 421.

218. Albert Theegarten: Ueber einen neuen Bestandtheil der Sumatra-Benzoëharze.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. Mai.)

Die verschiedenen Benzoëharze sind häufig ein Gegenstand der Untersuchungen vieler Chemiker gewesen, das Ende aber scheinen sie noch nicht erreicht zu haben. Nach Unverdorben enthält das Benzoëharz drei Harze, welche von van der Vliet mit grosser Sorgfalt untersucht sind. Leider ist dabei nicht angegeben, was für ein Harz er zu seiner Untersuchung benutzte. Ausser den drei Harzen und der Benzoësäure beobachtete der Verfasser noch einen flüchtigen Bestandtheil.

Durch Destillation mit Wasser oder Sodalösung eines Siamischen Benzoëharzes ist es mir misslungen, irgend einen Körper in der Vorlage nachzuweisen; dagegen gaben mir zwei Sumatra-Benzoëharze bei dieser Operation ein ätherisches Oel von einem dem Naphtalin und zugleich Benzol ähnlichen Geruch. Dieses war fast farblos, in Wasser unlöslich, in Aether aber und starkem Alkohol leicht löslich; leichter als Wasser, und bleibt selbst bei starkem Erkalten flüssig. Bei circa 200° C. während einer Stunde erhitzt, geht es in eine feste, in Alkohol unlösliche Masse über. Einige Tropfen in rauchende Salpetersäure gebracht, färbten diese unter Auflösen des Oels roth; Wasser scheidet aus dieser Lösung eine gelbe harzige Materie aus. Ich halte dieses Oel für einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-8}, und werde ich auch in einer späteren Mittheilung beweisen, dass dieser Körper mit dem aus flüssigem Storax dargestellten Styrol vollkommen identisch ist.

Da mir nur kleine Quantitäten der Benzoëharze zu Gebote standen, so konnte ich auch bis jetzt diesen Körper nicht näher studiren. Ich habe mir aber aus Dresden von einem renommirten Hause (Gehe u. Comp.) alle im Handel vorkommenden Benzoëharze erbeten, habe sie auch schon bekommen und bin nun gegenwärtig mit der Untersuchung der Benzoëharze als auch dem Styrol aus diesen Harzen beschäftigt.

Aus dem Chem. Laboratorium der Neu-Russischen Universität.

Correspondenzen.

219. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 11./23. April und 2./14. Mai 1874.

Hr. A. Buttlerow hat die Trimethylessigsäure und deren Derivate einem genauerem Studium unterworfen, um die Identität derselben und der durch Oxydation des Pinakolins von Friedel erhaltenen Pinalinsäure sicher festzustellen. Um beide Säuren möglichst genau vergleichen zu können, bereitete sich Hr. Buttlerow aus reinem Pinakolin Pinalinsäure. Die reine Trimethylessigsäure siedet bei 760 Mm. zwischen 163°.7 und 163°.8 (die ganze Quecksilbersäule des Thermometers befand sich während der Bestimmung im Säuredampf) und schmilzt bei 35°.3—35°.5. Das spec. Gewicht bei 50° beträgt = 0.905, der Ausdehnungscoëfficient zwischen 50 und 75° = 0.00112, zwischen 75 und 100° = 0.00120. Aus diesen Zahlen berechnet Hr. Buttlerow das spec. Gew. bei 0° zu 0.944. — Die durch Oxydation des Pinakolins erhaltene Säure siedet bei 163°.5 und schmilzt bei 33° Sie gleicht in allen Eigenschaften der eben beschriebenen Säure. Die Salze der Trimethylessigsäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich. Die Kali-, Natron- und Bleisalze können als neutrale und saure Salze (z. B. $C_5 H_9 K O_2 + 2 C_5 H_{10} O_2$) erhalten werden. Das neutrale Natriumsalz $C_5 H_9 Na O_2 + 2 H_2 O$ krystallisirt besser als das entsprechende Kaliumsalz. Dieselbe Zusammensetzung für das Natriumsalz wurde auch von Friedel gefunden. Das Bariumsalz $(C_5 H_9 O_2)_2 Ba + 5 H_2 O$ krystallisirt in feinen durchsichtigen Prismen, die an der Luft leicht verwittern. Denselben Wassergehalt haben das Strontium und Calciumsalz. Das Magnesiumsalz

$$(C_5 H_9 O_2)_2 Mg + 8 H_2 O$$

bildet rhombische Blättchen. Ferner wurden dargestellt und untersucht die Salze des Cd, Zn, Pb, Ag, Cu, Hg. Die Methyl- und Aethyläther werden erhalten durch Erhitzen der entsprechenden Alkoholjodüre mit trocknem trimethylessigsaurem Blei. Der Methyläther siedet bei 100—102°, der Aethyläther bei 118°.5. Das spec. Gew. des letzteren ist bei 0° = 0.875. Friedel fand für denselben den Siedepunkt bei 118°.5 und das spec. Gew. bei 0° = 0.877. Der Trimethylessigsäureäther des Trimethylcarbinols wurde durch Einwirken von Jodbutyl auf trocknes Silbersalz erhalten. Er siedet bei 134—135°, hat die Zusammensetzung $C_5 H_9 [C(CH_3)_3] O_2$ und ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Das Trimethylacetylchlorid $C_5 H_9 OCl = [C(CH_3)_3] CO Cl$, aus der Säure oder einem Salze mittelst $P Cl_3$ erhalten, stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 105—106° siedet und durch Wasser langsam zersetzt wird. Ferner

wurde durch Erhitzen des Chloranhydrides mit trocknem Kalisalz in zugeschmolzenen Röhren bei 150° das Anhydrid der Trimethylessigsäure erhalten, das bei 190° siedet, leichter als Wasser ist und eine klare Flüssigkeit bildet. Trimethylacetamid

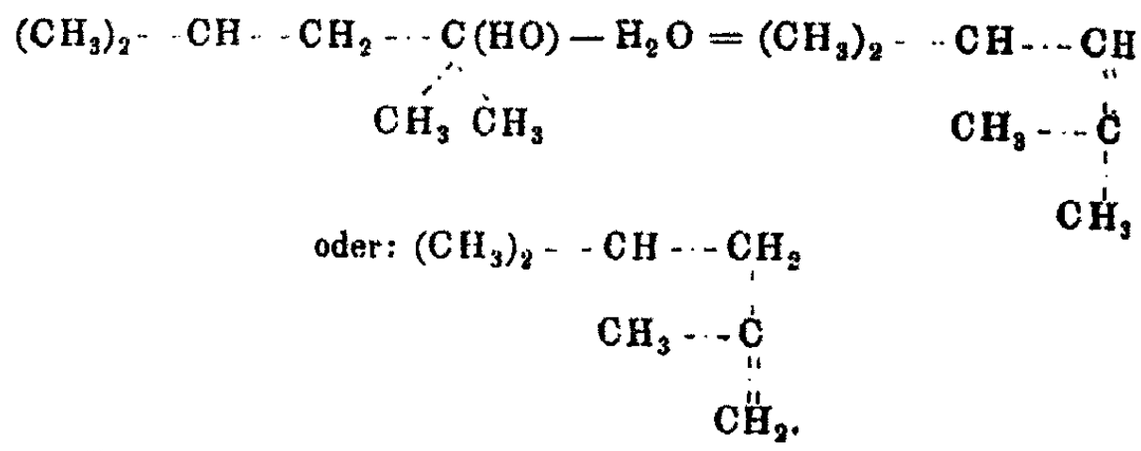
$$C_5H_{11}ON = [C(CH_3)_3].CO.H^2N$$

bildet kleine Nadeln, die in kochendem Wasser leicht löslich sind.

Ueber die chemische Constitution des Pinakolins von A. Butlerow. Vor einiger Zeit hat Hr. Butlerow die Ansicht ausgesprochen, dass das Pinakolin Methylbutyl-Keton sei $= \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CO \\ CH_3, \end{matrix}$ welche Anschauung über diese Verbindung aus der Identität der durch Oxydation desselben erhaltenen Säure mit der Trimethylessigsäure hervorging. Hr. Butlerow hat nun auch dieses Keton synthetisch dargestellt und seine Uebereinstimmung mit dem Pinakolin nachgewiesen. Das Trimethylchloracetyl wurde mit Zinkmethyl zusammengebracht und das Produkt durch Wasser zersetzt. Die erhaltene Verbindung siedete bei 105°.5 — 106°.5, stimmte also im Siedepunkte und im spec. Gew. ganz mit dem Pinakolin überein. Eine vergleichende Oxydation beider gab Trimethylessigsäure. Was die chemische Constitution des Pinakons anbetrifft, so können nach Hrn. Butlerow nur zwei Annahmen stattfinden: entweder sieht man es als Tetramethyl-Aethylenglycol $\begin{matrix} C(CH_3)_2HO \\ | \\ C(CH_3)_2HO \end{matrix}$ oder als Tetramethyl-Aethylidenglycol $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)(HO)_2 \end{matrix}$ an. Zu Gunsten letzterer Formel könnte man auf die Leichtigkeit hinweisen, mit der Pinakon Wasser ausscheidet; andererseits spricht das leichte Zerfallen der tertiären Alkohole in Wasser und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe für die erste Formel.

Hr. Pawlow hat das Dimethylisobutylcarbinol dargestellt und aus demselben ein neues Heptylen erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Chlorvaleryl $[(CH_3)_2CH.CH_2]COCl$ mit Zinkmethyl in Reaction gebracht. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, bei denen Hr. Pawlow immer das Methylisobutylketon anstatt des gesuchten Alkohols erhielt, gelangte er durch folgendes Verfahren zum Ziel: Zwei Theile Zinkmethyl wurden tropfenweise zu einem Theile Chlorvaleryl, das stark durch Eis gekühlt war, hinzugefügt und dann die Mischung 30 Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die ziemlich dicke Masse wurde sodann mit Wasser zersetzt, das Produkt fraktionirt und mit saurem schwefligs. Natron behandelt, um das beigemengte Keton zu entfernen. Das auf diese Weise gereinigte Dimethylisobutylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch und stark brennendem Geschmack. Es siedet bei 129—131°

und erstarrt nicht bei —20°. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Der Alkohol, mittelst einer Chromsäurelösung oxydirt, gab in Uebereinstimmung mit der Theorie zwei Säuren, die Essigsäure und die Isobuttersäure. — Das neue Heptylen wurde durch Einwirken einer alkoholischen Aetzkalilösung auf das Jodür des Dimethylisobutylcarbinols erhalten. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 83 bis 84° siedet und bei 0° ein spec. Gewicht = 0.714 hat. Ferner vereinigt es sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoffsäure. Das so erhaltene Jodür gab bei Behandlung mit Silberoxyd Dimethylisobutylcarbinol. Schliesslich giebt Verfasser die Formeln an, aus denen der Kohlenwasserstoff abgeleitet werden kann:



siedet constant bei 187° und erstarrt bei —14° zu einer krystallinischen Masse. Das Barytsalz derselben $[C_6 H_{11} O_2] Ba + 5 H_2 O$ krystallisirt in grossen Blättchen. Ferner wurden dargestellt die Salze des Zink, Silber, Kupfer, Ca, Mg, Na.

Die HHrn. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten, dass bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Chlorphenylsulfoharnstoff $CS(N.C_6 H_4 Cl H)_2$ ausser dem Chlorphenylsenföl $C_6 H_4 Cl N CS$ und Trichlorphenylguanidin $CH_2 (C_6 H_4 Cl)_3 N_3$

(und Schwefel) noch folgende Verbindungen beobachtet wurden: Chloranilin, Chlorphenylharnstoff und eine Schwefelverbindung, die in Nadeln krystallisirt, bei 102—103° schmilzt und sich in Natronlauge löst. — Der Chlorphenylharnstoff $CO(NC_6H_4ClH)_2$ löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber ist in kochender concentrirter Essigsäure löslich, aus welcher Lösung er sich in glänzenden Blättchen abscheidet. Das Trichlorguanidin ist leicht in Alkohol und Aether löslich, man erhält es in grossen Krystallen aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 115° bis 120° und erstarrt zu einer durchsichtigen amorphen Masse.

Hr. G. Gustavson theilte mit, dass Jodäthyliden aus Chloräthyliden erhalten werden kann, wenn man letzteres zu einer Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Nach dem Abdestilliren des CS_2 bleibt ein schweres Oel zurück, welches nicht ganz ohne Zersetzung bei 177—179° siedet und 89.2—89.7 pCt. Jod enthält. Das spec. Gewicht dieser Verbindung bei 0° = 2.84. Sie ist wahrscheinlich identisch mit der Verbindung $C^2.H^4J^2$, die von Berthelot beim Durchleiten von Acetylen durch eine wässrige Lösung von Jodwasserstoffsäure erhalten ist. Beim Einwirken einer schwachen Lösung von alkoholischem Kali auf Jodäthyliden und Erhitzen bei 100° destillirt Alkohol über, der gelöstes Jodvinyl (Siedep. 56°, spec. Gew. bei 0° = 2.09) enthält. Eine Vergleichung des letzteren mit dem aus Jodäthylen erhaltenen Jodvinyl bestätigte vollständig ihre Identität.

Hr. N. Tawildarow erhielt, indem er Bromacetyl mit Aldehyd im zugeschmolzenen Rohre bei 130° erhitzte, eine Verbindung

$$C_4H_7BrO_2.$$

Dieselbe wurde schon früher bei der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd dargestellt. Sie siedet bei 135—145°, wobei eine geringe Zersetzung erfolgt.

Petersburg, 20. April 1874.

Hr. D. Mendelejew berichtet über eine verbesserte Quecksilber-Luftpumpe, die er unter Beihilfe von Hrn. Kapustin construirt hat. Diese Pumpe hat weder Krähne noch Ventile und arbeitet schnell und mit geringen Mengen von Quecksilber. Das Entfernen der Luft geschieht durch Heben und Senken eines Gefässes mit Quecksilber, wie in den Apparaten von Geissler, Joule (Chem. News 1874. Febr. S. 89), Moren und Latschinoff (Journal der russ. chem. Gesellsch.). Ein Reservoir von 100—250 Cub.-Cent. Inhalt verlängert sich nach oben in eine dünne (2^{mm}) nach unten gerichtete Röhre, deren unteres Ende in ein Gefäss mit Quecksilber mündet. Der untere Theil des Reservoirs hingegen läuft in eine breitere Röhre (6 bis

7mm) aus, die in der Nähe des Reservoirs mit einer dünnen aufsteigenden Röhre versehen ist. An das untere Ende der breiten Röhre wird ein Kautschukschlauch befestigt, der wiederum mit einem offenen Gefässe für Quecksilber versehen ist, wie in den oben erwähnten Luftpumpen. Alle vier Röhren (zwei schmale, eine breite Glasröhre und die Kautschukröhre) müssen eine Länge haben, die grösser als diejenige eines Barometerrohres ist. Die aus der dickeren Glasröhre aufsteigende dünne wird mit dem Raume, der von Luft befreit werden soll, und mit dem Manometer verbunden. Beim Heben des Quecksilbergefässes auf die Höhe des Barometers und die Höhe des Gefässes selbst, gelangt das Quecksilber in das aufsteigende Rohr und in das Reservoir und verdrängt die Luft des Reservoirs, die durch das niedersteigende Rohr entweicht. Beim Herablassen des Quecksilbergefässes fällt das Quecksilber in dem aufsteigenden Rohre und bildet ein Barometer in dem niedergehenden Rohre. Im Reservoir bildet sich ein leerer Raum, in welchen jetzt die Luft aus dem zu entleerenden Behälter hineinströmt, weil die Mündung der schmalen Röhre in die breite sich beim Herunterlassen des Quecksilbergefässes öffnet. Die Einrichtung dieser Pumpe ist so einfach, dass man sich selbst eine solche construiren kann, und der geringen Menge von Quecksilber wegen sind die Auslagen nicht allzugross. Sie wirkt sehr rasch und giebt die Möglichkeit, bei Anwendung von reinem trocknem Quecksilber, ferner wenn Reservoir und Röhren sorgfältig vorher gereinigt sind, Luftverdünnungen zu erzeugen, die so gering sind, dass man sie kaum mit dem Quecksilbermanometer messen kann. In dieser Beziehung kommt die beschriebene Pumpe der Sprengel'schen gleich, wirkt jedoch bedeutend rascher. Diese Art von Pumpen können nicht allein für die gewöhnlichen Luftverdünnungen benutzt werden, sondern auch bei Versuchen und Arbeiten mit Gasen.

Aus dem Warschauer Laboratorium war von den HH. Ley und Popoff folgende Mittheilung eingelaufen. Die Oxydation der Oxysäuren der Fettsäurenreihe. Die HH. Verfasser wählten zu ihrem Studium die secundären Säuren dieser Reihe, da von diesen Säuren bis jetzt nur eine einzige, die Aethylidenmilchsäure, Methyloxyessigsäure (die in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt) in dieser Richtung untersucht worden ist. Die Pseudopropylessigsäure oder die Isovaleriansäure wurde zuerst in die entsprechende Bromsäure verwandelt. Aus letzterer wurde dann die Oxysäure mittelst AgO dargestellt und aus Aether umkrystallisirt. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grossen, ½ Zoll langen, durchsichtigen Krystallen, die bei 86° schmelzen (Fittig und Klark fanden 80°). Die Salze dieser Säure krystallisiren schlecht, das Silbersalz $Ag\,C_5\,H_9\,O_3$ erhält man in warzenförmigen Krystallen. Bis auf den Schmelzpunkt stimmt die Oxysäure in allen Eigenschaften mit der von Fittig und Klark erhaltenen

überein. Die HH. Ley und Popoff geben der Säure folgende Constitutionsformel $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH \cdots CH(HO) \cdots COH$. Um endgültig diese Annahme zu bestätigen, wurden 5 Gr. dieser Säure der Oxydation unterworfen, und erhielt man als Produkt Isobuttersäure und Kohlensäure. Die Verfasser glauben nach diesen Resultaten schliessen zu können, dass die Oxydation der secundären Oxysäuren dieser Reihe ganz regelmässig vor sich geht, indem sie an der Stelle der Carboxyls gespalten werden:

$$R \cdots CH(HO).COHO = R.COHO + CO_2 + H_2O.$$

Hr. A. Potilizin macht eine vorläufige Mittheilung seiner Untersuchungen über das gegenseitige Verdrängen der Haloïde aus ihren Verbindungen. Die wasserfreien Salze $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ wurden mit Brom behandelt, wobei Hr. Potilizin fand, dass das Brom erst bei Temperaturen über 200° auf diese Chlormetalle einwirkt. Die Menge des durch Brom verdrängten Chlores hängt hauptsächlich von der Temperatur ab. Die Zeit der Einwirkung und die Masse scheinen keinen grossen Einfluss auszuüben. So z. B. ist die Menge des verdrängten Chlores aus $BaCl_2$, wenn man von 250° anfängt und bis zur Rothglühhitze fortschreitet, von 6 bis 96 pCt. Wirkt man mit Brom auf ein Gemenge aller drei Chlormetalle ein, so ist die Quantität des verdrängten Chores um so grösser, je grösser das Atomgewicht des entsprechenden Metalles ist. So wurde bei einer Reihe Versuchen erhalten: aus $CaCl_2$ 10.77 pCt., $SrCl_2$ 23.73 und $BaCl_2$ 41.77 pCt.

Hr. G. Gagarin hat die isomeren Verbindungen der Formel C_2H_4BrJ untersucht. Da eine grosse Differenz in den Angaben der verschiedenen Forscher über diese Verbindungen herrscht, so unternahm Hr. Gagarin die Wiederholung der Arbeiten Pfaundler's, Reboul's, Lagermark's und Simpson's. Das Bromjodäthylen wurde sowohl nach der Simpson'schen als auch nach der von Lagermark angegebenen Methode bereitet. In beiden Fällen ging ein und derselbe Körper hervor. Der Schmelzpunkt wurde bei 28°, der Siedepunkt bei 162—167° gefunden, welche Zahlen mit den Angaben von Simpson übereinstimmen. Lagermark, der den Schmelz- und Siedepunkt bei 25°.5 und 150° angiebt, hatte aller Wahrscheinlichkeit nach nicht völlig reine Verbindung.

Die flüssige Verbindung C_2H_4BrJ (Bromjodäthyliden) wurde einerseits nach Reboul und Lagermark bereitet durch Einwirken von HJ auf C_2H_3Br, ohne dieselben zu erwärmen, andrerseits durch Reaction von starker wässriger Jodwasserstoffsäure auf C_2H_3Br im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. In letzterem Falle soll nach Reboul und Lagermark ausser der gewöhnlichen flüssigen Verbindung noch ein anderes flüssiges Isomer erhalten werden, das einen höheren

Siedepunkt (160—162°) hat. Das flüssige Bromjodäthyliden, das ohne Anwendung von Wärme entsteht, siedet nach Hrn. Gagarin bei 141—142°. Was das bei 100° im zugeschmolzenen Rohre erhaltene Produkt anbetrifft, so konnte dasselbe durch fractionirte Destillation in folgende Theile zerlegt werden: 141—144 (Reboul und Lagermark), 144—147 (Pfaundler), 175—183 (Jodäthyliden), einiges ging bei 100—140° über (Bromäthyliden und Bromäthylen), endlich zwischen 160—162 (Siedepunkt des höher siedenden Isomeres von Reboul und Lagermark) scheidet sich sehr wenig ab. Diese Portion ist noch nicht genauer untersucht worden. Die von 162—167 siedenden Antheile wurden in eine Kältemischung von —20° gestellt, um nachzuweisen, dass sie nicht unreines JBr-Aethylen seien; es erfolgte aber keine Krystallbildung, sogar auch dann nicht, wenn man Stücke von reinem Jodbromäthylen hineinwarf. Hr. Gagarin hat sich ferner zur Aufgabe gesetzt, das Produkt zu untersuchen, das entsteht, wenn man Bromwasserstoffsäure auf $C_2 H_3 J$ einwirken lässt; dieses soll nach Lagermark noch neue Isomere enthalten.

Hinsichtlich dieser Mittheilung macht Hr. A. Buttlerow folgende Bemerkungen. Durch vorliegende Versuche ist die Natur des festen Bromjodäthylens vollständig bestimmt. Was die flüssige Verbindung der Zusammensetzung $C_2 H_4 . Br J$ anbetrifft, so scheint der Körper mit dem niedrigeren Siedepunkte in der That das Jodbromäthyliden vorzustellen; aber dass noch andere Isomere vorhanden sind, ist nach den vorläufigen Versuchen ziemlich zweifelhaft. Hr. Buttlerow ist geneigt anzunehmen, dass die Flüssigkeit mit dem höheren Siedepunkte ein schwer zu trennendes Gemenge von Bromjodäthyliden und Jodäthyliden ist. Diese Meinung findet ihre Stütze darin, dass Lagermark für diese Flüssigkeit die Dampfdichte grösser, als der Theorie nach, fand.

Hr. N. Tawildaroff berichtet über folgenden Versuch. Um die Eigenschaften der durch PBr_5 auf Aldehyd erhaltenen Verbindung zu bestätigen, macht Hr. Tawildaroff den Versuch, diesen Körper synthetisch zu erhalten. Zu diesem Zwecke bringt er in ein Glasrohr äquivalente Mengen von Bromacetyl und Aldehyd, schmilzt es zu, und erhitzt dasselbe erst auf dem Wasserbade, dann bei 130° 12 Stunden hindurch. Bei der Destillation geht die Hauptportion bei 135—145° über. Genauer konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden, da die Substanz bei jeder Destillation eine theilweise Zersetzung erlitt. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch die Analyse bestätigt.

Hr. Goldstein hat gefunden, dass bei vorsichtiger Oxydation des flüchtigen Nitrophenols mit Uebermangansäure 2 Nitrophenole unter Ausscheidung von 2 Wasserstoffatomen vereinigt werden:

$$[C_6 H_4 (NO_2) HO]_2 - H_2 = C_{12} H_6 (NO_2)_2 (HO)_2.$$

Der neu gebildete Körper löst sich äusserst schwer in Alkohol und

Aether, leichter in Essigsäure und Benzol. Aus letzteren Lösungen scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Bei 150° sublimirt er, ohne zu schmelzen, in goldglänzenden Nadeln. In Alkalien löst er sich leicht mit blutrother Färbung. Bei Zusatz von Säuren scheidet sich aus dieser Lösung die ursprüngliche Verbindung ab.

Petersburg, den 15./27. Mai 1874.

---

220. A. Henninger, aus Paris, 22. Mai 1874.

Die Sitzung der Akademie vom 27. April bot ausser zwei thermochemischen Abhandlungen von Hrn Berthelot Nichts dar, was für die Chemie von Interesse wäre. In der ersten Arbeit zeigte dieser Chemiker, wie man mit Hülfe der thermochemischen Constanten die Minimal-Temperatur, welche mit einer bestimmten Kältemischung erzielbar ist, theoretisch berechnen kann. Er zeigt ferner, welchen Einfluss die Anfangstemperatur der zu vermischenden Substanzen auf die Temperaturerniedrigung unter den Initialwerth ausübt. Die so theoretisch berechneten Werthe liegen natürlich weit unter den practisch bekannten; denn durch Leitung und Strahlung wird der Mischung beständig Wärme zugeführt und andererseits ist dieselbe nicht so vollkommen, als dass nicht Theile des einen oder des anderen Körpers in ungeschmolzenem Zustande zurückblieben.

In der zweiten Abhandlung giebt Hr. Berthelot die Resultate seiner Versuche über die thermischen Constanten der Schwefelverbindungen, aus denen hervorgeht, dass die Oxyde der schweren und edlen Metalle bei ihrer Reaction auf Schwefelwasserstoff bedeutend mehr Wärme entwicklen, als die Alkalien oder Erdalkalien. Aus den erhaltenen Zahlenresultaten zieht Hr. Berthelot nun interessante Schlüsse über die Reactionen der Sulfide der Alkalimetalle auf Metallsalze, der Säuren auf die verschiedenen Sulfide u. s. w. und zeigt, dass diese Folgerungen mit den bekannten Erfahrungen übereinstimmen. Die vorliegende Abhandlung gestattet leider keinen kurzen Auszug.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 1. Mai.

Aus der letzten Sitzung habe ich zuerst eine Arbeit des Hrn. Perret über die Bestimmung des Chinins in Chinarinde nachzuholen; dieselbe beruht darauf, dass kieselsaures Natron (Wasserglas) die Alkaloïde auszieht, ohne sie zu verändern. Man erhitzt 10 Grm. Rinde in Pulverform mit 50 Grm. 90grädigem Alkohol, dem man 5 Grm. stark alkalischen kieselsauren Natrons (40° Baumé) zugesetzt hat, filtrirt nach 10 Minuten und wiederholt dieselbe Operation noch zwei

Mal, zuerst mit 30 Grm. Alkohol und 2.5 Grm. Wasserglas und endlich mit 20 Grm. Alkohol. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Consistenz des Honigs eingedampft und der Rückstand zuerst mit 30 Gr., darauf mit 20 Grm. und endlich mit 10 Grm. Aether behandelt, die ätherische Lösung abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das gebildete Chininsulfat kann als solches, oder durch Ammoniumoxalat als oxalsaures Salz niedergeschlagen und gewogen werden. Das Chininsalz enthält nur Spuren Chinidin und Cinchonin.

Hr. Grimaux theilt der Gesellschaft eine Reihe von Versuchen mit, aus denen hervorgeht, dass das Bromoxaform (aus citronensauren Alkalisalzen und Brom von Cahours erhalten), der von Cloëz aus essigsaurem Methyläther und Brom bereitete krystallisirte Körper, und das fünffach gebromte Aceton $CHBr^2 - CO - CBr^3$ ein und dieselbe Substanz sind. Er hat das Fünffachbromaceton direct mit dem Bromoxaform verglichen und nicht nur übereinstimmende Zusammensetzung und Krystallform sondern auch genau dieselben Eigenschaften und Reactionen gefunden. Dagegen ist es ihm nicht gelungen, den Körper von Cloëz aus reinem Methylacetat zu bereiten. Reines Methylacetat wird in der Kälte gar nicht von Brom angegriffen und selbst nach 3 Wochen hatten sich kaum geringe Mengen Bromwasserstoff gebildet. Nur aus unreinem, acetonhaltigem Methylacetat, welches aus käuflich reinem Methylalkohol bereitet war, ist es ihm gelungen, den Körper von Cloëz zu bereiten; auf solches Acetat wirkt in der That Brom schon in der Kälte.

Hr. A. Wurtz zeigt der Gesellschaft an, dass der Aldol mit der Zeit eine merkwürdige Veränderung erleidet. Frisch destillirt bildet er eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die sich beim Stehenlassen stark erwärmt und nach und nach, sowie sie Wärme abgiebt, dickflüssig wird, und zwar in der Art, dass man sie am folgenden Tage kaum noch ausgiessen kann. Dieser Aldol fängt nun nach einiger Zeit an, schöne farblose Krystalle abzusetzen, die langsam wachsen und nach mehreren Monaten hat er sich ganz vollständig in eine weisse feste Masse verwandelt. Der krystallisirte Körper scheint eine polymere Modification des Aldols zu sein, vielleicht das Paraldehyd desselben. Es löst sich in der That schwieriger in Wasser und Aether, als der Aldol und krystallisirt zum grössten Theile wieder beim Verdampfen der Lösungen; ein Theil ist jedoch wieder syrupartig geworden. Versucht man ihn im luftleeren Raume zu destilliren, so geht er bei derselben Temperatur (gegen 95°) wie der Aldol über und hat sich wieder in gewöhnlichen Aldol umgewandelt.

Academie. Sitzung vom 4. Mai.

Hr. Berthelot giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über

die Sulfide; er zeigt heute, wie sich die Ausfällung der Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze durch Schwefelwasserstoff und die umgekehrte Zerlegung der Sulfide dieser Metalle durch concentrirte Salzsäure durch die thermischen Constanten erklären lassen.

Die Fällung von Schwefelzink in neutralen Zinklösungen und von Mangansulfid in essigsaurem Mangan durch Schwefelwasserstoff, Fällungen, welche bekanntlich durch Zusatz von etwas freier Säure verhindert werden, sind merkwürdigerweise von einer Wärmeabsorption begleitet. Hr. Berthelot erklärt diese Thatsache, welche eine Ausnahme zu bilden scheint, indem er annimmt, dass die Zinksalze und das Manganacetat durch Wasser theilweise zerlegt werden unter Bildung basischer Salze, und dass es letztere sind, welche durch den Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Hr. P. A. Favre hat die Wärmetönungen, welche die Fixation des elektrolytischen Wasserstoffs durch Platinschwarz und des gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffs durch Palladium begleiten, bestimmt. Die Abhandlung enthält eine grosse Menge Zahlenresultate.

Hr. Favre schliesst aus ihr, sowie aus einer früheren Arbeit über die Absorption des Wasserstoffs durch Platinschwarz, dass die Absorption des Gases durch Platinschwarz oder Palladium zwei ganz verschiedene Erscheinungen sind; in dem ersteren Falle ist der condensirte Wasserstoff nicht chemisch verändert worden, während in dem letzteren Falle der Wasserstoff eine allotropische Modification erlitten hat, welche Hr. Favre mit der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon und des Phosphors in rothen Phosphor vergleicht.

Hr. F. Jean theilt folgendes Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten etc. mit. Die Substanz wird in Salpetersäure gelöst, nach Verdünnen filtrirt, mit Ammoniak übersättigt und Citronensäure bis zur völligen Lösung des entstandenen Niederschlages zugefügt. Man setzt sodann Uranacetat hinzu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus und glüht nach dem Trocknen. Das so erhaltene Uranphosphat enthält 20.04 pCt. Phosphorsäure. In der filtrirten Flüssigkeit soll nach Hrn. Jean mit Molybdänsäure keine Spur Phosphorsäure nachzuweisen sein.

In der Academie, Sitzung vom 11. Mai

kam ausser einer Abhandlung der HH. F. Tiemann und W. Haarmann über das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille (Vanillin) nichts Chemisches vor.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 15. Mai.

Hr. Personne hat das Studium des Chloralids von Städeler wieder aufgenommen und macht heute einige kurze Angaben über diesen Körper. Derselbe siedet bei 275° und nicht bei 200° und schmilzt

bei niedrigerer Temperatur als man angegeben. Seine Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der Formel Städeler's überein, doch glaubt Hr. Personne, dass dieselbe nicht die wirkliche Molekulargrösse ausdrückt. Mit Kali behandelt, giebt es einen grossen Theil seines Chlors in der Form von Chlorkalium ab, und es bildet sich nur sehr wenig Chloroform.

Hr. Favre legt der Gesellschaft seine Arbeit über die Absorptionswärme von Wasserstoff durch Palladium und Platinschwarz vor und reclamirt sodann die Priorität für eine Arbeit des Hrn. Thomsen (diese Berichte VI, S. 1330) über den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung; vor fast Jahresfrist hatte Hr. Favre ähnliche Versuche veröffentlicht.

Hr. Salet beschreibt eine Abänderung der Gaspipette von Doyère, welche die Manipulationen mit derselben sehr erleichtert; statt das Gas in die Pipette durch Aussaugen zu bringen oder durch Einblasen zu verdrängen, erzielt er die nöthigen Druckveränderungen mittelst einer mit Quecksilber gefüllten Kugel, die mit der Pipette durch einen starken Kautschukschlauch in Verbindung steht, und die man höher oder niedriger stellen kann. Der Kautschukschlauch trägt einen Quetschhahn mit Schraube, der den Zufluss oder den Ausfluss des Quecksilbers aus der Kugel regelt.

Hr. Grimaux, veranlasst durch eine gleichzeitig veröffentlichte Arbeit von Hrn. Steiner (diese Berichte VII, No. 7, S. 504), hat seine Versuche über die Einwirkung von Brom auf Methylacetat von Neuem wiederholt und ist genau zu denselben Resultaten wie früher gekommen. Brom übt in der Kälte keine Einwirkung auf den reinen Aether aus; beim Erhitzen auf 170°, wie es Hr. Steiner gethan, bilden sich nicht die von diesem Chemiker beschriebenen Körper, sondern nur Brommethyl und Bromessigsäuren. Hr. Steiner hat jedenfalls mit acetonhaltigem Methylacetat gearbeitet, und diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass er die Mischung von Brom mit dem Aether unter guter Abkühlung gemacht, während Brom sich ganz ohne Vorsichtsmaassregeln mit Methylacetat mischen lässt, Aceton dagegen heftig davon angegriffen wird.

Es bleibt jedoch ein letzter Punkt aufzuklären, nämlich die analytischen Resultate des Körpers des Hrn. Steiner, der jedenfalls Fünffachbromaceton war. Hr. Grimaux hat seine Producte durch Behandeln mit Schwefelsäure gereinigt und für den Bromgehalt, der allein hinreichend bei fünffach gebromtem Aceton und fünffach gebromtem Methyläther differirt, genau für die Formel $C^3 H Br^5 O$ stimmende Zahlen erhalten.

221. R. Gerstl, aus London, den 30. Mai.

Die in meinem jüngsten Berichte erwähnte Mittheilung von W. N. Hartley über Jod- und Bromkobalt enthielt die Beschreibung der folgenden Salze:

$Co\,Br_2$, amorph, lebhaft grün.
$Co\,Br_2 . 2\,H_2\,O$, krystallinisch, blau-violett.
$Co\,Br_2 . 6\,H_2\,O$, schön krystallisirt, violett-roth.
$Co\,J_2$, amorph, schwarz, glänzend.
$Co\,J_2 . 2\,H_2\,O$, krystallinisch, tief moosgrün.
$Co\,J_2 . 6\,H_2\,O$, wohlgeformte hexagonale Krystalle von bräunlich-rother Farbe.

Die zwei wasserfreien Haloïde ausgenommen, war keine dieser Verbindungen bisher genügend bestimmt gewesen. Die wasserhaltigen Salze entstehen beim Einführen metallischen Kobaltes in eine Mischung von Wasser und Brom oder bezüglich Kobalt. Berührung mit Platin beschleunigt die Lösung des Kobaltes. Die violett-rothe Lösung wird bei ungefähr 70° C. blau; durch Eindampfen concentrirt und unter die Glasglocke über Schwefelsäure gesetzt, scheiden sich aus derselben rubinrothe, prismatische, sehr zerfliessliche und efflorescirende Krystalle, welche die Zusammensetzung $Co\,Br_2 . 6\,H_2\,O$ haben, ab. Auf 100° erhitzt verliert diese Verbindung vier Aequivalente Wasser, und man erhält ein undurchsichtiges, violett-blaues, krystallinisches Salz,

$$Co\,Br_2 . 2\,H_2\,O.$$

Bei bis auf 130° fortgesetztem Erhitzen geht alles Krystallwasser weg, und es bleibt Bromkobalt-Anhydrid als lebhaft grünes, amorphes Pulver zurück.

Die Lösung von Jodkobalt in Wasser ist roth, wird aber nach dem Filtriren und Eindampfen grün; die concentrirte Flüssigkeit setzt über Schwefelsäure kleine grüne Krystalle ab, die an der Luft zu einer grünen Lache zerfliessen, welche Farbe nach und nach in Roth übergeht. Jodkobalt ist viel hygroskopischer als Chlorcalcium; eine kleine Menge desselben, neben ein nicht trockenes Salz über Schwefelsäure gesetzt, absorbirte alle Feuchtigkeit des Salzes und liess dieselbe nur sehr langsam an die Säure ab. Trocknen bei 100° führte zu unausgesetzt angehendem Gewichtsverluste, und die Verbindung wird schliesslich durch Sauerstoffaufnahme basisch. Natürlich konnte bei diesem Umstande die Menge des Krystallwassers nur durch Differenz gefunden werden; das Salz hat die Constitution $Co\,J_2 . 2\,H_2\,O$; der basischen Substanz weist Verfasser die Formel $Co\,J_3\,O$ zu.

Dampft man eine rothe Lösung von Jodkobalt soweit ein, dass sie beim Erwärmen auf 50° C. schön dunkelgrün wird, und lässt man selbe nachher in einer trockenen Atmosphäre abkühlen, so erhält man das Salz $Co\,J_2 . 6\,H_2\,O$ in prächtigen hexagonalen Prismen von bräun-

lich rother Farbe. In seinem Minimum Wasser von 15° C. gelöst, wird die Lösung bei — 10° roth und nimmt mit steigender Temperatur alle möglichen Nuancen von braun durch braungrün bis schön olivengrün bei 75° an. Erhitzt man die Prismen auf 130°, so entsteht das wasserfreie Salz, eine schwarze, dem Graphit ähnliche Substanz.

Das sonderbare Verhalten des mit 6 Aq krystallisirenden Jodides, wenn mit Wasser digerirt, erklärt die verschiedenen von Erdmann[1]), Rammelsberg[2]) und später Gladstone[3]) angegebenen Beobachtungen.

Im Zusammenhange mit obigen Angaben stehen des Verfassers Wahrnehmungen über die Spectral- und Thermal-Eigenschaften gewisser Salzlösungen, welche Gegenstand einer Mittheilung in der *Royal Society* waren. Die diesbezüglichen Untersuchungen erstreckten sich auf Cerium-, Kobalt-, Kupfer-, Chrom-, Didymium-, Nickel-, Palladium- und Uransalze und ergaben, dass einerseits unzersetzte wasserfreie Salze, bei Erhitzen auf 100° sich nicht zersetzende Salze und nach Entwässern die Farbe nicht ändernde Salze bei Erhitzen auf 100° wenig oder gar keine Veränderung im Spectrum zeigen; andererseits aber merkliche Veränderung eintritt in den Spectren von Lösungen wasserhaltiger Salze, insbesondere Haloïdsalze, und die Aenderung ist identisch, oder doch sehr ähnlich mit jener, die durch Einwirkung entwässernder Agentien (Alkohol, Glycerin, Säuren u. dergl.) auf die Salze oder ihre Lösungen hervorgerufen wird. Als specielles Beispiel für die Wirkung der Wärme auf eine wässerige Lösung mag die von Chlorkobalt angeführt werden, welche bei verschiedenen, von 23° bis 73° C. variirenden Temperaturen verschiedene dunkle Absorptionsbänder im Roth des Spectrums zeigt; mit Zunahme der Temperatur wird mehr und mehr der rothen Strahlen abgeschnitten, bis endlich nur die blauen durchdringen. Eine Jodkobaltlösung lässt bei niedrigen Wärmegraden ein rothes Lichtband durch, das sich mit dem Steigen der Temperatur nach dem entgegengesetzten Ende des Spectrums bewegt, bis es schliesslich so weit gerückt ist, dass es aus nur grünen Strahlen besteht. Die schon mit freiem Auge erkennbaren Farbenveränderungen des Jodkobalts sind bereits oben angezeigt worden. Der Einfluss von Wärme auf Didymiumsalzlösungen ist durch Ausweitern der dunklen Bänder charakterisirt, namentlich des wichtigen Bandes in Gelb, und diese Erscheinung ist bei Kali-Didymium-Nitrat von dem Entstehen eines neuen Bandes begleitet.

Die Verdünnung gesättigter Salzlösungen ist, wie Regnault[4])

[1]) Journ. f. pr. Chemie VII, 354.
[2]) Gmelin, Engl. Edit. V, 335.
[3]) Chem. Soc. Quart. Journ. XI, 36.
[4]) Jahresb 1864, 99.

bemerkt hat, von Wärmeabsorption begleitet; nur in einigen wenigen Fällen wird Wärme entbunden. Herr Hartley fand, dass dies letztere bei Kobalt- und Kupfersalzen in merklichem und selbst messbarem Grade statt hat.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 7. d. M. hatten wir die folgenden Mittheilungen: „Einwirkung von Ammoniak auf Phenyl- und Kresyl-Chloracetamid", von Dr. D. Tommasi. Gelindes Erwärmen von Phenyl-Chloracetamid mit Lösung von Ammoniak in verdünntem Alkohol führte zu einem mit Phenylglycocol isomeren Phenylhydroxylacetamid. In ähnlicher Weise wurde auch Kresylhydroxylacetamid erhalten.

„Einwirkung des Cu-Zn-Elementes auf Chloraethylen und Chloraethyliden", von Gladstone und Tribe. Die erstere Verbindung gab, mit dem mit Alkohol benetzten Elemente bis nahe zum Siedepunkte erhitzt, $C_2 H_5 O . Cl . Zn$ unter Entwicklung von Aethylhydrid und etwas Aethylen. Das Chloraethyliden entwickelt unter gleichen Bedingungen nur sehr wenig Gas, und es bildet sich kein Zinkchloraethylat.

„Bequeme Darstellung von Chloraethyl", von C. E. Groves. Kocht man eine alkoholische Lösung von Chlorzink in einem Apparate, so construirt, dass der Alkohol condensirt wird und auf einer Seite in das Gefäss zurückfliesst, während das Chloraethyl auf einer anderen Seite austritt, so wird die gebildete Salzsäure von der kochenden Lösung nach und nach vollständig absorbirt, und man erhält das Chloraethyl in ganz reinem Zustande. Die Methode eignet sich auch zur Gewinnung der Chloride der Homologen.

„Neues Mineral von Neu-Caledonien", von A. Liversidge. Es ist dies ein wasserhaltiges Doppelsilicat von Magnesia und Nickel, $[NiO\,MgO]_{10}\,[SiO_2]_8 + 3\,H_2O$, und findet sich zumeist in Gemeinschaft mit Chromeisenerzstratit. Es ist apfelgrün, Härte 2.5, spec. Gew. 2.27. In Wasser getaucht, zerspringt es mit Krachen und wird gleichzeitig durchsichtig.

---

222. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2692. F. A. Gatty, Accrington, Engl. „Substitut für Kuhmistbad."
Datirt 11. September 1872.

Statt des üblichen Kuhkothbades wird Seifenlösung — 2 bis 3 Unzen Seife auf die Gallone Wasser — in Vorschlag gebracht.

2693. S. J. Mackie, London. „Darstellung von Schiessbaumwolle."
Datirt 11. September 1872.

Baumwollspinnerei-Abfälle werden, behufs Entfettung, mit überhitztem Dampf behandelt, sodann gekrämpelt und in die übliche Säuremischung getaucht. Die

erhaltene Schiessbaumwolle wird sorgfältig ausgewaschen, mittelst rasch rotirender Circularmesser zerschnitten und schliesslich durch Walzen passirt, aus denen sie in äusserst fein vertheiltem Zustande hervorgeht. Die Wolle wird nun unter Wasser aufbewahrt bis zur Zeit, da man die Fabrikation derselben vollenden will. Das beschriebene Zerschneiden und Quetschen soll vor dem üblichen Zerkleinern im Holländer den Vortheil besitzen, dass man durch dasselbe alle Capillarröhrchen vollständig vernichtet, und somit etwa zurückgebliebene Säure leicht auswaschen kann.

Die ferneren Operationen bestehen im Vermengen der nitrirten Wolle mit Salpeter und Zucker — auf 67 Theile Wolle 28 Zucker und 5 Salpeter —, Granuliren der Mischung mittelst Drahtsieben, und Trocknen in auf ungefähr 38° C. erhitzten, dicht verschliessbaren Pfannen, die mittelst Pumpe luftverdünnt gemacht werden. Vermehrter Zusatz von Zucker und Salpeter vermindert die Explosionsheftigkeit der Wolle.

2711. W. D. Ruck, Greenwich bei London. „Leuchtgasfabrikation."
Datirt 12. September 1872.

Das neue Leuchtgas ist eine Mischung der gasförmigen Destillationsprodukte von Kohle mit Wasserstoff, und wird dieselbe fabriksmässig durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in mit Kohle und Eisenspänen chargirte Retorten dargestellt.

2712. J. H. Johnson, London. (Für J. B. L. Forquignon, Nancy, und L. M. Ebrmann, Paris.) „Raffination von Metallen."
Datirt 12. September 1872.

Man leitet elektrische Ströme durch die geschmolzene Metallmasse, entweder im Schmelzraume oder in der Gussform, behufs Hervorbringung eines gleichmässigen Kornes und Abscheidung verschiedener heterogener Beimengungen. Dieses Verfahren ist besonders erfolgreich bei Roheisen, aus dem auf diese Weise Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w. entfernt werden können. Die Ströme werden mittelst einer Grammeschen Maschine hervorgerufen.

2719. W. R. Lake, London. (Für W. N. Leverance, South Bend, Ind., V. St.) „Adouciren von Stahl."
Datirt 13. September 1872.

Das zu verarbeitende Stahlstück wird auf Kirschrothhitze gebracht, mit Kochsalz bedeckt, so in einem reinen Schmiedefeuer, und dieses Verfahren fortgesetzt, bis das Stück nahezu in die verlangte Form gebracht worden. Es wird dann mit einem Gemenge von Kochsalz, Kupfervitriol, Salmiak, Salpeter und Alaun bestreut, ins Feuer gebracht, dunkelroth gemacht, gehämmert, wieder mit dem Gemenge bestreut u. s. w. bis es vollständig fertig geworden, worauf es in einer wässerigen Lösung obigen Gemenges abgeschreckt wird.

2745. E. T. Hughes, London. (Für L. G. G. Daudenart und E. Verbert, Brüssel.) „Darstellung von kohlensaurem Baryt und Strontian."
Datirt 16. September 1872. P. P.

Die Lösung von Chloriden genannter Basen wird mit Magnesiahydrat versetzt und in die Mischung Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung des Baryts, resp Strontians, eingeleitet.

Die zur Verarbeitung kommenden Chloride stammen aus dem, in der nächstfolgenden Specification beschriebenen, Processe.

2746. E. T. Hughes, London. (Für L. G. G. Daudenart und E. Verbert, Brüssel.) „Behandlung von Waschwässern."
Datirt 16. September 1872. P. P.

Die auf 80° erwärmten Abflusswässer von Wollenwäschereien werden mit Aetz-

baryt (oder Aetzstrontian) — gelöst in Wasser von 60° Temperatur — versetzt, so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, und dann der Ruhe überlassen. Die klare Lösung wird abgezogen, verdampft und calcinirt; es wird Pottasche (mit etwas Chlorkalium vermengt) erhalten, die in üblicher Weise raffinirt wird.

Der die Fettsäuren enthaltende Niederschlag wird, behufs Ausscheidung jener Säuren, mit Salzsäure behandelt; das freigemachte Fett wird gewaschen, gereinigt und ausgepresst, und die Chlorbariumlösung nach dem in 2745/1872 beschriebenen Verfahren in Barytcarbonat, und dieses durch Calciniren mit Kohle in Aetzbaryt überführt.

2766. W. E. Newton, London. (Für J. H. Norrbin und J. Ohlsson, Stockholm.) „Sprengmittel."

Datirt 18. September 1872.

Eine Mischung von 80 Gewichtstheilen salpetersaurem Ammoniak mit 6 Kohle und 14 bis 20 Glycerin. Da das Gemenge sehr hygroskopisch ist, so muss es in gut verschlossenen Zinkbüchsen oder wasserdichten Säcken aufbewahrt werden.

2770. A. E. Webb, London. „Desinficirendes Leuchtmaterial."

Datirt 18. September 1872.

Talg, Stearin, Petroleum u. s. w. wird mit einer kleinen Menge Chlorjod vermengt. Die genannten Stoffe, so zubereitet, üben während ihrer Verbrennung eine desinficirende Wirkung aus.

[Aehnlich diesen, bereitet man hier zu Lande mit Storaxharz versetzte Kerzen, deren gasige Verbrennungsprodukte für Lungenkranke gut sein sollen. Anmerk. des Berichterstatters.]

2772. J. W. Gray, London. (Für J. Hall, Peckham bei London. „Schiessbaumwolle-Fabrikation."

Datirt 19. September 1872. P. P.

Hadern und sonstige Linnenabfälle werden in ein aus gleichen Volumtheilen Salpeter- und Schwefelsäure (erstere von 1.50 spec. Gew., letztere von 1.84) bestehendes Bad gebracht und darin 12 bis 24 Stunden lang emsig umgerührt. Der Brei wird dann abtröpfeln gelassen, ausgepresst, für 7 bis 14 Tage sorgfältig gewaschen und getrocknet. Für Zwecke, zu denen man keiner heftigen Explosion bedarf, vermischt man die Schiesswolle in noch nassem Zustande mit etwas Stärkekleister.

2786. P. P. F. Micheá, Jubbulporn, Ostindien. „Neues Rohmaterial zum Gerben und Beizen."

Datirt 20. September 1872.

Der wässerige Auszug der Blätter zweier in Ostindien einheimischer Bäume, Canocarpus latifolia und Myrobolana emblica, erweist sich reich an Stoffen, die für Gerb- und Beizzwecke sehr vortheilhaft sind. Durch Eindicken einer Abkochung von Canocarpusblättern wird ein braunes Pulver, vom Patentinhaber „Canocarpin" genannt, abgeschieden, das sich leicht in heissem Wasser löst; es ist somit für Export sehr geeignet.

2787. P. P. F. Micheá, Jubbulporn, Ostindien. „Neuer Farbstoff."

Datirt 20. September 1872.

Rinde und Bast von Butea frondosa und Butea Gibsonia geben eine Abkochung, die nicht nur Gerb- und Beizeigenschaften besitzt, sondern sich auch zum Braunfärben von Wolle, Baumwolle und Seide eignet. Der nach dem Extrahiren bleibende Faserstoff giebt einen guten Papierbrei, oder mag zu Stricken u. dergl. versponnen werden.

2797. **L. Duffaud und W. H. Frear, Paris. „Zubereitung von Flachs, Jute, Chinagras."**

Datirt 21. September 1872. P. P.

Das Rohmaterial wird durch Schlagen und Klopfen von Staub befreit, mehrere Stunden lang in einem Laugenbade von 5° bis 8° B. gekocht, ausgewaschen, abtröpfeln gelassen; in ein, 8 bis 10 Grm. Bleichkalk auf 1 Liter Wasser enthaltendes Bleichbad für 8 Stunden gebracht; nachher in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser getaucht, wieder ausgewaschen und dann mit Seifenlösung — 5 Grm. Seife auf 1 Liter Wasser — behandelt. Waschen in reinem Wasser und Trocknen bringen die zubereitenden Operationen zu Ende.

2801. **J. Mc. Dougall, Manchester und London. „Mineraldünger."**

Datirt 21. September 1872.

Kalksuperphosphat, dem etwas der in seiner Darstellung gebrauchten Schwefelsäure anhaftet, wird mit Sägespähnen vermengt und das Gemenge mit Ammoniakgas behandelt.

2805. **W Rath, Plettenberg in Westfalen. „Adouciren von Eisen- und Stahldrath.**

Datirt 23. September 1872.

Der zu behandelnde Drath wird in eine nahezu syrupdicke Chlorcalciumlösung getaucht, in einen Kühlofen gebracht, daselbst eine Viertelstunde rothgeglüht, dann herausgenommen, gekühlt und in reinem Wasser abgespült.

So temperirter Drath soll bedeutend zäher und dehnbarer sein, als ein nach üblicher Weise adoucirter.

2822. **C. Morfit, Baltimore, V. St. „Gewinnung von Salzsäure aus Mutterlösungen von Superphosphat."**

Datirt 24. September 1872.

Gemäss den in Patent-Specificationen 2841/1872[1]), 2844/1872[1]) und 2857/1872[1]) beschriebenen Processen stellt Morfit Superphosphate in solcher Weise dar, dass die resultirenden Mutterlaugen beinahe ausschliesslich Lösungen von Aluminium-, Eisen- und Magnesiumchlorid sind. Diese Mutterlaugen werden nun, zufolge gegenwärtiger Specification, eingedampft und der trockene Rückstand in Retorten, in welche überhitzter Dampf tritt, geglüht. Die erwähnten Metalle trennen sich vom Chlor, das als Salzsäure fortgeht, und bleiben in Form von Oxyden zurück.

2830. **G. Smith, Chelsea bei London. „Emaille auf Steingut."**

Datirt 25. September 1872. P. P.

Da die Temperatur zum Glasiren von Steingut, Wedgewood u. dergl. eine so hohe ist, dass die unter derselben aufgetragenen Emaillportionen zerfliessen würden, wird vorgeschlagen, die Waaren erst zu glasiren und nachher auf die Glasur die Emaille einzubrennen.

2845. **F. Walton, Staines, England. „Oxydiren von Oel."**

Datirt 26. September 1872.

Das Oel wird in offenen Pfannen gekocht, von da mittelst Pumpen in eine mit constantem Luftzuge versehene Kammer gehoben, wo es mittelst Schaufelräder in feinvertheilten Schauer geschlagen wird. Die Kammer mag mit Glasplatten gedeckt sein, damit das Oel auch der Wirkung des Lichtes ausgesetzt sei. Das zerstäubte Oel sammelt sich in einer Rinne am Boden der Kammer an und wird, wenn erforderlich, abermals in die Pfannen geleitet.

[1]) Diese Berichte VII, 601.

2855. J. Mc. Kelvie, Edinburg. „Darstellung von Leuchtgas."
Datirt 27. September 1872.

Blöcke trockenen Torfes werden mit Paraffinöl getränkt und dann in Retorten erhitzt.

223. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Neues Repertorium für Pharmacie.
(Bd. XXIII. Heft 4.)

v. Schroff. Die Arzneiwaaren auf der Wiener Weltausstellung. S. 193
Volhard. Ueber eine neue Methode der maassanalytischen Bestimmung des Silbers. S. 208.
Schneider, R Ueber neue Schwefelsalze. S. 212.
Méhu. Ueber das weinsaure und citronensaure Eisen und deren ammoniakalische Verbindungen. S. 226.

II. Dingler's Polytechnisches Journal.
(Bd. 202. Heft 2.)

Wittstein. Ueber die quantitative Bestimmung des Cyankaliums in Silberbädern. S. 137.
Fischer, Ferd. Ueber alte und neue chemische Formeln. S. 145.

III. Comptes rendus.
(Nr. 15, 16.)

Christofle et Bouilhet. Note sur des réactifs permettant d'obtenir des patines de diverses couleurs à la surface des bronzes. p. 1019.
Truchot. De la présence de la lithine dans le sol de la Limagne et dans les eaux minérales d'Auvergne. Dosage de cet alcali au moyen du spectroscope. p. 1022.
de Gouvenain. Note sur la dissémination de l'étain et sur la présence du cobalt et de diverses autres substances dans les Kaolins des Colettes et d'Echassières, situés dans le département de l'Allier. p. 1032.
Lescoeur. Sur quelques sels acides. p 1044.
Le Chatelier. Dialyse du silico-aluminate de soude. p. 1046.
Becquerel. 10. mémoire sur la formation de diverses substances cristallisées dans les espaces capillaires. p. 1081.
Berthelot. Nouvelles recherches sur la série du cyanogène. p. 1085.
Berthelot. Chaleur de formation des composés cyaniques depuis les éléments. p. 1092.
Fordos. Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb. p. 1108.
Hubert. Mode de conservation des bois employés dans les grandes industries et dans les chemins de fer. p. 1112.
Dehérain, P.-P., et H. Moissan. De l'absorption d'oxygène et de l'émission d'acide carbonique par les feuilles maintenues à l'obscurité. p. 1112.
Gustavson, G. Sur le tétraiodure de carbone. p. 1126.
Blondlot. Nouvelles recherches sur le phosphore noir. p. 1130.
Thenard, P. Observations relatives à la Communication précédente. p. 1131.
Pollet, H. Action de l'hydrogène pur sur le nitrate d'argent. p. 1132.
Le Secrétaire Perpétuel fait quelques remarques à l'occasion de la Communication précédente. p. 1134.
Millot, A. Recherches sur les phosphates solubles destinés à l'Agriculture p. 1134.

IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Nr. 9.)

V. Journal of the Chemical society.

(April 1874.)

VI. The American Chemist.

(April 1874.)

Berg- und hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrg. 1874.

(Nr. 17—20.)

Berichtigung:

Im Jahrgang IV (1871), Seite 628, Zeile 7 ff.

lies:		verlangt:	statt: Die Analyse ergab: $(C_6H_4SHCOO)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$			verlangt:
H_7O	9.7 pCt.	9.22 pCt.	H_2O	9.7	9.72	9.67
Ba	29.97 –	30.92 -	Ba	33.46	—	33.33

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juni.

Sitzung vom 8. Juni 1874.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Paul West,
Friedr. Klein,
Heinr. Kretschmer,
David Mac Creath,
Charles L. Jackson, } Universitätslaboratorium,

Carl Brandt,
Heinrich Friedländer, } Laboratorium von Hrn. Prof. Sonnenschein, Klosterstr. 72;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

C. Hugo Erbslöh, Star Chemical Works in Brentford bei London,

Ernst Mayer, Assistent,
M. Cochrane,
Bertram Mielk,
Carl Hempel, } Universitätslaboratorium in Tübingen.

Ernst W. Büchner, stud. chem. in Tübingen, Neckarvorstadt bei Prickert,

Johann Locher, Assistent am analytischen Laboratorium des Polytechnicums in Zürich,

Gustav Wagner, Hüttenchemiker in Acoz bei Châtelineau (Belgien),

Dr. List, Director der landw. Versuchsstation in Neustadt an der Hardt,

Dr. Hermann Schnitzler in Wesseling bei Cöln,

Woldemar Rudnen,
August Rücker, } Universitätslaboratorium in Würzburg.

Der Präsident theilt mit, dass der Fabrikant Hr. Loeb in Buckau-Magdeburg der Gesellschaft Eintrittskarten zur Prüfung seiner Feuerlöschapparate anbiete. Hr. C. W. Kayser zeigt einen Satz sorgsam aus Bergkrystall gearbeiteter Gewichte von 50 bis 0.1 Grm. vor. Dieselben sind von dem Fabrikanten Hrn. Stern in Oberstein zu 45 Thalern bezogen worden.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Haushofer: Die Constitution der natürlichen Silicate auf Grundlage ihrer geologischen Beziehungen nach den neueren Ansichten der Chemie. Braunschw., Vieweg's Verl., 1874., (Vom Verleger.)

Polytechnisches Notizblatt. No. 10, 11. (Vom Herausgeber Hrn. Boettger.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 172. Heft 2.
Journal für practische Chemie. Heft 6—8.
Chemisches Centralblatt. No. 20—22.
Monatsbericht der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, März 1874.
Deutsche Industriezeitung. No. 20—28.
Archiv der Pharmacie. Heft 3 (März); Heft 4 (April).
Zeitschrift für analytische Chemie. XIII. Heft 1.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 8.
Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. 24. Bd. No. 1. (Jan., Febr., März.)
Bullètin de la Société chimique de Paris. No. 10, 11.
Moniteur scientifique. Juin.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 18—20.
Revue scientifique. No. 46—49.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 4.
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. t. VIII, 3me et 4me livrais.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 5.
Archives des sciences phys. et nat. No. 197. (*Mai.*)
Journal of the Chemical society. May 1874.
The American Chemist. No. 11 (*May*).
Gazetta chimica italiana. Fasc. IV.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. 212. Heft 3, 4.
Comptes rendus. No. 19—22.

Mittheilungen.

224. Karl Heumann: Veränderung des Zinnobers durch das Licht.

(Eingegangen am 1. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist bekannt, dass viele Quecksilberverbindungen durch die Einwirkung des Sonnenlichts zersetzt und geschwärzt werden, ja sogar der so constante Zinnober dunkelt im Lichte allmälig nach, wie die Maler mit Bedauern wahrnehmen; doch ist seine Farbenänderung für gewöhnlich keine durch ihre Schnelligkeit in die Augen fallende. Ich habe nun gefunden, dass sich auf nassem Weg durch Digestion von

metallischem Quecksilber mit Ammoniumpentasulfuret bereiteter Zinnober viel rascher im Licht zersetzt, wie sublimirter, und dass die Intensität und Schnelligkeit der Schwärzung von der Natur der über jener Farbe stehenden Flüssigkeit abhängt.

Wird sublimirter Zinnober mit Salmiakgeist, Kali- oder Natronlauge übergossen und in einem Porzellanschälchen flach ausgebreitet dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so nimmt er schon nach wenigen Minuten oberflächlich eine schwarzbraune Farbe an, doch selbst bei häufigem Umrühren und tagelangem Exponiren gelingt es nicht, eine grössere Menge dieses veränderten Zinnobers zu gewinnen, denn es ist immer nur eine ganz ausserordentlich dünne Schicht, die dunkel gefärbt wird und welche dann die darunterliegenden vor der Einwirkung der Sonnenstrahlen schützt.

Auf nassem Wege bereiteter Zinnober zeigt dagegen eine viel grössere Empfindlichkeit gegen das Licht; denn wenn er unter alkalischen Flüssigkeiten, besonders unter Ammoniaklösung in weissen Schälchen in die Sonne gebracht wird, so nimmt er bereits nach zwei Secunden eine schwarzbraune Färbung an und besteht dann, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Gemisch von schwarzen und rothen Körnchen. Bei diesem Vorgang wird kein metallisches Quecksilber abgeschieden, sondern das Schwefelquecksilber geht nur in eine andere Modification über.

Die fast momentane Farbenänderung des auf nassem Wege bereiteten (und im Dunkeln aufzubewahrenden) Zinnobers eignet sich sehr gut zu einem Vorlesungsversuch, insofern nur Sonnenlicht zur Verfügung steht. — Man stelle zu diesem Zweck zwei Glascylinder so ineinander, dass nur ein enger ringförmiger Raum zwischen ihnen bleibt und fülle diesen mit frischem, durch Schütteln von Quecksilber mit hochgelbem Schwefelammonium erhaltenen Zinnober an, der im Dunkeln ausgewaschen, jedoch noch nicht getrocknet war, und giesse concentrirten Salmiakgeist hinzu. Auf die äussere Fläche des weiteren Cylinders klebt man schwarze Papierstreifen und stellt das Ganze einige Minuten in die Sonne oder in einen mittelst eines Spiegels in den Vorlesungssaal reflectirten Strahl derselben. Nach dem Entfernen der Papierstreifen findet man die bedeckt gewesenen Stellen noch schön roth, während der vom Licht getroffene Zinnober eine braune Farbe angenommen hat.

Bemerkenswerth ist, dass die Schwärzung unter verdünnter Salpetersäure gar nicht, unter reinem Wasser nur sehr langsam eintritt, dass aber alkalische Flüssigkeiten wie Kali- oder Natronlauge und besonders Ammoniaklösung die Veränderung des Zinnobers durch das Licht in hohem Grade beschleunigen.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnicums, Mai 1874.

225. Karl Heumann: Entschwefelung des Zinnobers bei niederer Temperatur.

(Eingegangen am 1. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zur Prüfung, ob käuflicher Zinnober frei von metallischem Quecksilber ist, glaubte ich die Probe nur mit etwas Wasser auf blankem Kupferblech verreiben zu müssen, und wollte aus eintretender Amalgamirung desselben den Schluss auf Vorhandensein von freiem Quecksilber ziehen. Da jedoch Kupferblech von allen mir zu Gebote stehenden Zinnoberproben amalgamirt wurde, ohne dass dieselben an verdünnte Salpetersäure Quecksilber abgaben, so blieb nur die Folgerung übrig, dass der Zinnober selbst durch die Berührung mit Kupfer zersetzt werde.

Um die Oberfläche des Kupfers und somit seine Wirksamkeit zu vergrössern, verwandte ich Kupferpulver und kochte den Zinnober unter Zusatz von Wasser einige Minuten damit. Dabei verschwindet die rothe Farbe des Gemisches und geht in schwarzgrau über, was sich durch die Bildung von schwarzem Schwefelkupfer erklärt. Beim Erwärmen des Produkts mit mässig verdünnter Salpetersäure erhält man Kupfer, Quecksilber und Schwefelsäure in Lösung, während ein dunkles Pulver und metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen zurückbleiben. Letztere werden bei fortgesetztem Kochen mit concentrirterer Salpetersäure gelöst, wobei sich fast plötzlich die Farbe des Rückstandes in Weiss umändert.

Ueber die Natur dieses Körpers habe ich vorerst nur Vermuthungen, will jedoch mittheilen, dass er durch Ammoniak augenblicklich schwarz, bei längerem Kochen mit concentrirter Salpetersäure aber wieder weiss wird, ohne dass dabei beträchtliche Mengen von Quecksilber in Lösung gehen. Im Uebrigen folgt aus obigen Beobachtungen, dass Zinnober durch Kupferpulver bereits beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt wird, indem sich schwarzes Schwefelkupfer unter Abscheidung von metallischem Quecksilber bildet.

Zinkstaub wirkt noch energischer auf Zinnober, aber auch hier zeigt sich wieder jene auffallend verschiedene Widerstandskraft des Letzteren je nach seiner Darstellungsweise, wie ich dies bei der Schwärzung desselben durch das Sonnenlicht bereits wahrgenommen hatte. Der sublimirte Zinnober muss mit Zinkstaub und Wasser einige Zeit gekocht werden, damit die Zersetzung eintritt, während auf nassem Wege durch Schütteln von Quecksilber mit Ammoniumpentasulfuret bereiteter schon in der Kälte bei einfachem Zusammenrühren mit Zinkstaub und Wasser zerstört wird. Das rothe Gemenge geht sofort in ein schwarzgraues Pulver über, welches auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt; gleichzeitig bildet sich eine schwammige graue Masse, welche als Zinkamalgam erkannt wurde,

und ein brauner Bodensatz, aus unverändertem Zinnober und feinzertheiltem metallischem Quecksilber bestehend, scheidet sich ab. Uebergiesst man diesen mit verdünnter Salpetersäure, so wird er sofort roth, indem das freie Quecksilber sich löst und die ursprüngliche Farbe des noch nicht angegriffenen Zinnobers wieder zum Vorschein kommt.

Fügt man Zinnober zu Zinkstaub, der mit Salzsäure bereits übergossen ist und lebhaft Wasserstoff entwickelt, so tritt alsbald Zerstörung der Farbe ein und dem Wasserstoff mischt sich Schwefelwasserstoff bei. Also wird auch durch nascirenden Wasserstoff der Zinnober zersetzt. Dass die Entschwefelung dieser Verbindung bei den oben mitgetheilten Versuchen jedoch nicht die Folge dieses Processes ist, ergiebt sich leicht aus der Farbenänderung, welche die rothe Mischung des Zinnobers mit Zinkstaub schon nach kurzer Zeit erleidet. Der durch Säurezusatz entwickelte Schwefelwasserstoff rührt somit in diesen Fällen von der Zersetzung des sogleich entstandenen Schwefelzinks her.

Auch manchen anderen Schwefelmetallen wird durch Zinkstaub schon bei niederer Temperatur der Schwefel entzogen; ebenso wirkt nascirender Wasserstoff vielfach in ähnlicher Weise. Dass sich hierbei jedoch noch Verschiedenheiten ergeben, zeigt sich an der Entschwefelung des Kupfermonosulfurets, wenn man dieses mit Zinkstaub und Salzsäure zusammenbringt. Es entwickelt sich sofort neben Wasserstoff auch viel Schwefelwasserstoff, doch konnte ich bis jetzt noch kein metallisches Kupfer in Folge der stattfindenden Zersetzung erhalten. Da Kupfersemisulfuret, wie es scheint, nur sehr schwierig auf diesem Weg seines Schwefels beraubt wird, so glaube ich, dass die Entschwefelung des Monosulfurets zunächst nur bis zur Bildung jener niederen Schwefelungsstufe geht.

Durch weitere Versuche hoffe ich hierüber Aufklärung zu erhalten.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnicums, Mai 1874.

---

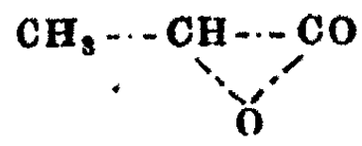
226. Louis Henry: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Loewen.

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

§ 1. Ueber das Lactid.

Obgleich das Lactid schon seit langer Zeit bekannt ist, so ist seine chemische Bedeutung doch noch nicht vollständig bestimmt. Im Allgemeinen ertheilt man ihm die Formel $C_3H_4O_2$ und macht aus

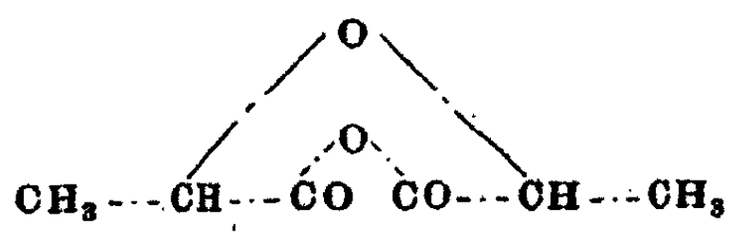
dieser Monolactidverbindung eine Art Aetherverbindung, wie es folgende Formel bezeichnet:



Das Lactid ist ohne Zweifel eine Aetherverbindung und nicht ein Säureanhydrid, was die Einwirkung von Ammoniak beweist; aber es ist eine Bilactidverbindung. Ich habe davon zweimal die Dampfdichte bei 185° bestimmt und dieselbe gleich 4.99 und 4.63, also im Mittel 4.81 gefunden. Die berechnete Dichte für $C_3 H_4 O_2$ ist 2.48 und für $(C_3 H_4 O_2)_2$ oder für $C_6 H_8 O_4$ ist 4.96. Ich schliesse nun daraus, dass das Lactid eine Bilactidverbindung ist, die zwei Moleküle $C_3 H_6 O_3$ weniger zwei $H_2 O$ einschliesst.

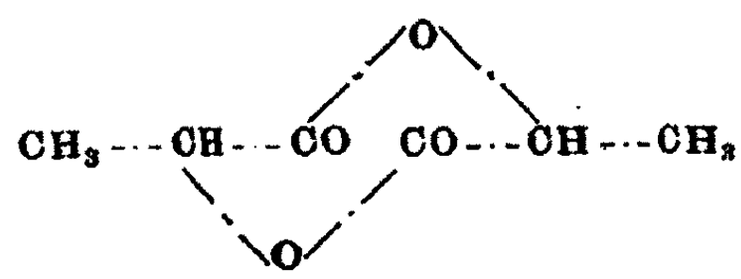
Hiernach sind zwei isomere Bilactidverbindungen $(C_3 H_4 O_2)_2$, verschieden in ihrer Constitution und Funktion, möglich.

Die eine entspricht der Formel:

a) 

und ist zu gleicher Zeit Säureanhydrid und Alkoholanhydrid oder einfacher Aether.

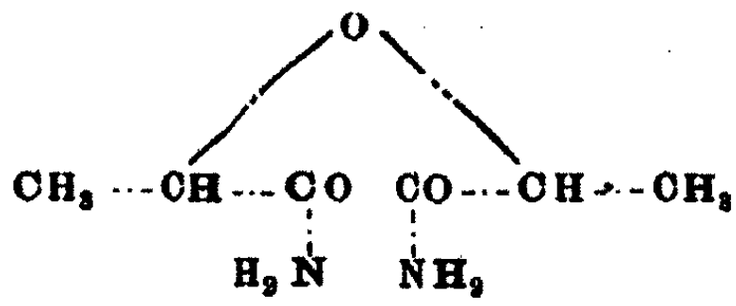
Die andere entspricht der Formel:

b) 

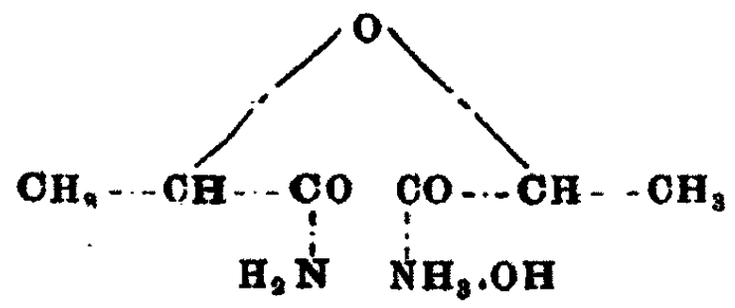
und ist ausschliesslich eine Aetherverbindung. Sie ist das Lactat der Milchsäure selbst. Die Einwirkung von Ammoniak beweist, dass diese Formel b) die wahre ist.

Ich habe gefunden, dass das Lactid trocknes Ammoniak absorbirt, indem es Lactamid $CH_3 \cdots CH(OH)CO(H_2 N)$ giebt, welches bei 74° schmilzt und identisch mit dem ist, das man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyllactat erhält.

Die einfachen Aether widersetzen sich der Einwirkung von Ammoniak. Ich hätte, wenn das Lactid der Formel a) entspricht, mit ihm ein Diamid von der Formel:



oder vielmehr das entsprechende saure Ammoniaksalz,



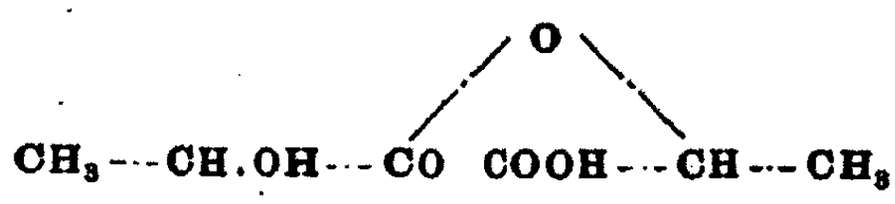
ein Produkt isomer mit dem Lactamid, erhalten müssen.

Im Vorübergehen bemerke ich noch, dass das Lactid bei 121° und nicht bei 170°, wie man es gewöhnlich angezeigt findet, schmilzt. Es destillirt bei 255° unter einem Drucke von 757^{mm} (nicht corrigirt).

Von Chloracetyl wird es nicht angegriffen; in der Wärme löst es sich darin auf und krystallisirt durch Erkalten unverändert wieder aus.

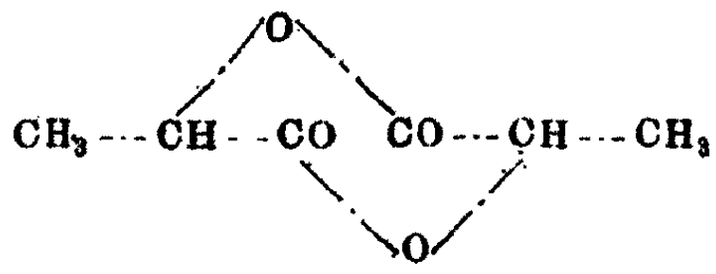
Da hierdurch die Formel und chemische Bedeutung des Lactids als eines Milchsäureanhydrids bestimmt ist, so folgt, dass die trockene Destillation der Milchsäure eine wirkliche Aetherbildung ist, welche zwischen zwei Mol. Milchsäure stattfindet, indem diese in zwei Phasen mit Elimination von Wasser, nach einander als Säure und als Alkohol wirken.

1) Gegen 140 bis 150° bildet sich das schon erwähnte Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5$ oder



eine Verbindung, die zu gleicher Zeit Säure, Alkohol und zusammengesetzter Aether ist. Hr. Wislicenus hat die wirkliche Natur hiervon gezeigt.

2) Wird dieses Produkt allein auf 200—250° erhitzt, so ätherificirt es sich selbst auf seine eigene Kosten und giebt das Lactid $C_6H_8O_4$ oder



ein Produkt, welches eine doppelte Aetherverbindung ist.

Könnte man die chemischen Verbindungen mit organischen Wesen und die Erscheinungen der Affinität mit denen des Lebens vergleichen, so würde ich die sogenannten Säuren und Basen (Alkohole im Allgemeinen), die eine entgegenwirkende Funktion haben, mit den beiden Geschlechtern vergleichen und ich würde die Thatsache der Aetherbildung direkt einer Art von Paarung gleichstellen. Die Milchsäure, die zugleich Säure und Alkohol ist, ist eine Art von chemischem Zwitter, und diese Aetherbildung der Milchsäure, wo jedes Molekül als Säure und Alkohol handelt, ist ein Phänomen, welches analog dem der Paarung gewisser Zwitter, namentlich der Schnecken, ist, wo jedes Individuum zu gleicher Zeit als Männchen und Weibchen handelt.

Diese Aetherbildung zeigt übrigens die Eigenthümlichkeiten der direkten Aetherbildung eines Alkohols durch eine organische Säure, wie sie von Hr. Berthelot bestimmt sind.

Sie vollzieht sich in der That schon bei gewöhnlicher Temperatur und schreitet fort. Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass Hr. Wislicenus bei Milchsäure, die über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, die Gegenwart des Anhydrides der Milchsäure und des Lactides gezeigt hat, und zwar in Quantitäten, die mit der Zeit zunahmen. Er konnte deshalb auch sagen, obgleich es paradox erscheint, dass es nicht möglich ist, reine Milchsäure zu erhalten. Diese Aetherbildung der Milchsäure beschleunigt sich ausserdem unter Einwirkung der Hitze, aber sie bleibt unvollständig. Von 150 Gr. syrupartiger Milchsäure habe ich ungefähr 50 Gr. Lactid erhalten. Dieses ist beinahe die von Hrn. Berthelot angegebene Grenze der Aetherbildung eines Alkohol durch eine Säure.

Die Einwirkung von Hitze auf Milchsäure kann noch unter einem anderen Gesichtspunkte studirt werden, nämlich vom Gesichtspunkte der Pyrosäurebildung aus.

Man weiss, dass die secundäre Oxybuttersäure

$$CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH(OH) \cdots COOH$$

beim Erwärmen feste Crotonsäure $CH_3 \cdots CH = = CH \cdots COOH$ giebt. Die Milchsäure müsste demnach Acrylsäure $CH_2 = = CH \cdots COOH$ geben.

Nichtsdestoweniger habe ich diese Säure unter den Produkten der trockenen Destillation von Milchsäure nicht finden können.

§ II. Ueber die Additionsprodukte der unterbromigen Säure mit den Allylverbindungen und über die dreifachen Glycerinderivate im Allgemeinen $C_3H_5XX'X''$.

Vor nicht langer Zeit habe ich die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen zur Kenntniss gebracht. Es schien mir nützlich, die entsprechenden Produkte, welche durch die unterbromige Säure (OH) Br und unterjodige Säure (OH) J gebildet werden, zu untersuchen. Man weiss, dass diese Körper bis jetzt nur sehr wenig in der organischen Chemie angewandt sind. In dieser Notiz werde ich nur von der unterbromigen Säure sprechen. Die Allylderivate im Allgemeinen verbinden sich mit der unterbromigen Säure (OH) Br. wie mit der unterchlorigen Säure (OH) Cl und geben ein Glycerinbromhydrin $C_3H_5X(OH)Br$. Die Operation vollzieht sich auf dieselbe Art, wie mit der unterchlorigen Säure. Ich beschränke mich darauf, hier das Chlorobromhydrin $C_3H_5Cl(OH)Br$ zu beschreiben.

Die Bindung der unterbromigen Säure an das Chlorallyl geht ruhig vor sich und das Produkt ist nach der Rectification rein.

Dieses Chlorobromhydrin ist äusserlich identisch mit den schon bekannten Produkten derselben Zusammensetzung. Es siedet bei 197° (nicht corrigirt); seine Dichte bei 11° ist gleich 1.759 Die Dampfdichte ist gleich 5.62 gefunden worden; die berechnete ist 5.90.

Es giebt mit Salpetersäure nacheinander ein Chlorobromnitrin $(C_3H_5)Cl.Br(NO_3)$ und eine Chlorobrompropionsäure $C_3H_4ClBrO_2$, welche bei 215° siedet und bei 37° schmilzt.

Diese Reaction bestimmt die Constitution dieses Produktes, welches durch folgende Formel dargestellt werden muss:

$$CH_2Cl.CHBr.COOH.$$

Die unterbromige Säure verhält sich also, indem sie sich mit den Allylderivaten verbindet, wie die unterchlorige Säure.

Ich habe schon früher bemerkt, dass die gemischten Glycerinderivate in drei verschiedener Varietäten existiren können.

$$\begin{array}{ccc} CH_2X & CH_2X' & CH_2X \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CH\ X' & CH\ X & CH\ X' \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CH_2X'' & CH_2X'' & CH_2X'. \end{array}$$

Diese theoretische Herleitung, die ich für die allgemeine Theorie der Glycerinderivate für wichtig erachtete, ist heute eine Wirklichkeit. Die drei Chlorobromhydrine $C_3H_5(OH)ClBr$ existiren.

Das am längsten bekannte ist das von Hrn. Reboul:

$$CH_2Cl - CH.OH - CH_2Br,$$

welches durch Anheftung von Bromwasserstoff- oder Chlorwasserstoffsäure an das Epichlor- oder Epibromhydrin entsteht. Es ist der Chlorobromisopropylalkohol, und giebt in seiner Eigenschaft als secundärer Alkohol durch Oxydation ein Chlorobromaceton:

$$CH_2Cl - CO - CH_2Br.$$

Die beiden anderen Chlorobrombydrine

$$CH_2Cl - CHBr - CH_2OH; \quad CH_2Br - CHCl - CH_2OH$$

sind von mir erhalten worden und resultiren bei der Anheftung von unterchloriger Säure (OH) Cl an das Allylbromid und der unterbromigen Säure (OH) Br an das Allylchlorid. Es sind primäre Propylalkohole und geben in dieser Eigenschaft durch Oxydation Chlorobrompropionsäure.

Ich hoffe, diese beiden primären Produkte durch Einwirkung kaustischer Alkalien von einander zu unterscheiden.

Es ist zu bemerken, dass diese drei Chlorobrombydrine, obgleich sie in chemischer Beziehung verschieden sind, in physikalischer Beziehung, namentlich in Bezug auf ihre Flüchtigkeit und Dichte, soweit ich bis jetzt habe urtheilen können, identisch sind.

§ III. Ueber die Chlorobrompropionsäure.

Da die Propionsäure die Constitution $CH_3 - CH_2 - COOH$ hat, so kann man theoretisch 4 Chlorobrompropionsäuren ableiten, nämlich:

COOH	COOH	COOH	COOH
CHCl	CHBr	CClBr	CH_2
CH_2Br	CH_2Cl	CH_3	CHClBr

Ich habe in meinem Laboratorium Untersuchungen über diese Produkte anstellen lassen.

H. Massalski studirt gegenwärtig die beiden ersten, die durch Oxydation der beiden Glycerinchlorobrombydrine $C_3H_5Cl + (OH)Br$ und $C_3H_5Br + (HO)Cl$ mit Salpetersäure erhalten werden.

Diese Produkte gleichen sich in physikalischer Beziehung, wie die beiden Chlorobrombydrine selbst. Es sind feste krystallisirbare Körper, die gegen 210—215° unter geringer Zersetzung sieden. Das Oxydationsprodukt des Chlorobrombydrins $C_3H_5Cl + (OH)Br$ krystallisirt leichter als das andere und scheint gegen 37° zu schmelzen. Es ist zu bemerken, dass die Bichlorpropionsäure

$$CH_2Cl---CHCl---COOH$$

bei 50° schmilzt, während die correspondirende Bibrompropionsäure $CH_2Br---CHBr---COOH$ bei 65° schmilzt.

Man constatirt bei diesem intermediären Chlorobromprodukte eine Erniedrigung des Schmelzpunktes, wie man es oft bemerkt bei Legirungen und gewissen Salzmischungen, von K_2CO_3 und Na_2CO_3, $C_2H_3KO_2$ und $C_2H_5NaO_2$ etc.

Die beiden anderen Säuren lassen sich ohne Zweifel durch Einwirkung von Brom auf die Monochlorpropionsäuren

$$CH_3---CHCl---COOH \text{ und } CH_2Cl---CH_2---COOH$$

erhalten.

§ IV Ueber die Darstellung der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

Die Zahl der acetylenartigen Kohlenwassetstoffe ist heute noch sehr beschränkt. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit ausser dem Acetylen selbst nur das Allylen in der Gruppe der Fettsäurereihe, und das Phenylacetylen in der aromatischen Gruppe.

Die Methoden, die bis jetzt zur Darstellung dieser Körper gedient haben, scheinen einer allgemeinen Anwendung nicht fähig zu sein.

Man ging von den zweiwerthigen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} oder von den Acetonen $C_nH_x---CO---CH_3$ aus.

Das Aethylen C_2H_4 und das Propylen C_3H_6 konnten in das Acetylen und Allylen gut umgewandelt werden, aber schon das Amylen C_5H_{10} hat einen acetylenartigen Kohlenwasserstoff nicht mehr geben können; das Valerylen C_5H_8 von Hrn. Reboul ist allerdings vierwerthig, aber nicht acetylenartig.

Das Aceton $CH_3---CO---CH_3$ hat in Allylen und das Methylbenzon $C_6H_5---CO---CH_3$ in Phenylacetylen $C_6H_5---C\equiv\equiv CH$ umgewandelt werden können; aber man hat schon nicht mehr acetylenartige Kohlenwasserstoffe vermittelst Monophenylaceton

$$C_6H_5---CH_2---CO---CH_3$$

erhalten können.

Ich betrachte die Aldehyde von der allgemeinen Formel

$$C_nH_x---CH_2---COH$$

als Verbindungen, die zur Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe $C_nH_x---C\equiv\equiv CH$ geeigneter sind; die Gruppe $---C\equiv\equiv CH$ dieser Kohlenwasserstoffe entspricht der Gruppe $---CH_2---COH$ der Aldehyde, weniger den Elementen eines Moleküls Wasser.

Es ist offenbar nicht daran zu denken, acetylenartige Kohlenwasserstoffe aus den Aldehyden vermittelst direkter und wirklicher Wasserentziehung zu erhalten, sondern man muss durch PCl_5 oder PCl_3Br_2

den Aldehyd zunächst in seine entsprechende Bichlor- oder Bibromverbindung $C_nH_x - CH_2 - CHX_2$ umwandeln und dann auf diese Verbindung zweimal hintereinander kaustisches Kali einwirken lassen, um zwei Moleküle HX zu elimiren.

Auf diese Weise hat Hr. G. Bruylants den Valeraldehyd $C_5H_{10}O$ in einem acetylenartigen Kohlenwasserstoff C_5H_8 umwandeln können, welcher nach der Constitution des Valeraldehyds

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH - CH_2 - CHO$$

das Isopropylacetylen $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH - C \equiv CH$ sein muss.

Er ist eine farblose, sehr leichte Flüssigkeit, welche gegen 35° siedet. Er ist zugleich vierwerthig und acetylenartig; und giebt ferner mit Brom nach einander ein Bi- und Tetrabromür. Mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung giebt er die für die Acetylenderivate charakteristischen Verbindungen.

Ich will nicht weiter über dieses Produkt sprechen, weil Hr. Bruylants hierüber nächstens eine vollständige Arbeit veröffentlichen wird.

Zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_8, ebenfalls vierwerthig und isomer mit diesem, sind schon bekannt. Es ist zunächst das Valerylen des Hrn. Reboul, welches nicht acetylenartig ist. In Bezug auf die Art seiner Ableitung von Amylen glaube ich seine Structur durch folgende Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = C = CH_2$$

ausdrücken zu können.

Der zweite Kohlenwasserstoff ist der von Hr. Friedel aus dem Methylbutylaceton $C_3H_7 - CO - CH_3$ dargestellte. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher acetylenartig ist, ist in der That das normale Propylacetylen $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$. Es liegen übrigens nur sehr wenige Mittheilungen über diesen Körper vor.

Was das Valylen C_5H_6 von Hr. Reboul anbetrifft, so ist dieses zugleich sechsatomig und acetylenartig. Ich glaube, dass man seine Struktur gemäss seiner Darstellungsart durch folgende Formel

$$\begin{matrix} & CH_2 - CH \\ & \vdots \qquad \vdots \\ CH_3 - & C = C \end{matrix}$$

darstellen kann.

Ich behalte mir vor, diese Darstellungsmethode von acetylenartigen Kohlenwasserstoffen auf andere Aldehyde auszudehnen.

Man kann schon jetzt das Acetylen als ein Derivat des Acetaldehyd $CH_3 - - CHO$ betrachten. Das Aethylidendichlorid und Aethylidendibromid geben leicht Monochlor- und Monobromäthylen und diese Acetylen. Aus dem Oenanthylaldehyd $C_7 H_{14} O$ hat Hr. Rubien schon früher auf dieselbe Weise, die ich eben angegeben habe, einen Kohlenwasserstoff $C_7 H_{12}$, den er Oenanthyliden nannte, dargestellt. Hr. Rubien giebt wenig Andeutungen über dieses Produkt; aber ich zweifle nicht, dass es vierwerthig und acetylenartig ist, trotzdem will ich es aber feststellen. Da es scheint, dass die Oenanthylsäure, welche von diesem Aldehyd abstammt, die normale Säure ist, so ist das Oenanthyliden wahrscheinlich das normale Amylacetylen

$$CH_3 - - CH_2 - - CH_2 - - CH_2 - - CH_2 - - C \equiv CH.$$

§ V. Ueber das Radical Propargyl.

Die Sättigungsfähigkeit im Maximum der Kohlenstoffradicale $C_n H_x$ etc. im Allgemeinen ist gleich der Anzahl der Wasserstoffatome, welche ihnen fehlen, um ein gesättigter Kohlenwasserstoff, der dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthält und der Formel $C_n H_{2n+2}$ entspricht, zu sein. Hiernach muss das Radical Propargyl $C_3 H_3$ fünfwerthig sein, ebenso wie das Radical Allyl $C_3 H_5$ dreiwerthig ist. Aber ebenso wie das Radical Allyl zu gleicher Zeit in nicht gesättigten oder Allylverbindungen einwerthig ist, muss zu gleicher Zeit das Propargyl in seinen nicht gesättigten Verbindungen einwerthig und dreiwerthig sein und also drei Reihen von Verbindungen, $(C_3 H_3)X$, $(C_3 H_3)X_3$ und $(C_3 H_3)X_5$ bilden.

Die Theorie der vielfachen Aneinanderschweissung der Kohlenstoffatome giebt sehr leicht und bequem Rechenschaft von der Thatsache, dass die Radicale verschiedene Sättigungscapacitäten haben und diese von 2 zu 2 differiren. Ich habe Vertreter dieser drei Verbindungsreihen, namentlich die 3 Bromüre $C_3 H_3 Br$, $C_3 H_3 Br_3$ und $C_3 H_3 Br_5$ erhalten.

Propargylmonobromür, $C_3 H_3 Br$. Dieses Bromür entsteht durch Einwirkung von PBr_3 auf den Propargylalkohol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die gegen 88°—90° siedet. Seine Dichte bei 11° ist gleich 1.59, die Dampfdichte ist gleich 4.20 gefunden, während die berechnete gleich 4.11 ist.

Propargyltribromür, $C_3 H_3 Br_3$. Dieser Körper entsteht durch Bindung von Br an das Monobromür. Die Reaction ist äusserlich sehr lebhaft. Es ist eine wenig dichte, farblose, nicht flüchtige Flüssigkeit. Seine Dichte ist bei 10° gleich 2.53.

Propargylpentabromür, $C_3 H_3 Br_5$. Dieses resultirt bei der Bindung von Br an das Tribromür. Die Reaction verläuft sehr ruhig. Es ist eine dichte, zähe Flüssigkeit, die nicht destillirbar ist. Die Dichte ist bei 10° gleich 3.01.

Bis jetzt habe ich keines dieser Produkte im festen Zustande erhalten können.

Da der Propargylalkohol folgendermaassen constituirt ist:

$$CH_2OH \cdots C \equiv \equiv CH$$

was ich in einer Arbeit, die ich demnächst über die Propargylverbindungen veröffentlichen werde, beweisen werde, müssen diese Produkte durch folgende 3 Formeln dargestellt werden:

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ C \\ \vdots\vdots \\ CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CBr \\ \vdots\vdots \\ CHBr \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ \vdots \\ CHBr_2 \end{array}$$

Dieses Tribromür ist verschieden von dem Tribromür, welches vor Kurzem von Hr. Liebermann zur Kenntniss gebracht wurde. Das von Hr. Liebermann entsteht schliesslich durch die Einwirkung von Br auf die Silberverbindung des Allylen und muss durch die Formel $CH_3 \cdots CBr \cdots CBrBr$ dargestellt werden.

§ VI. Ueber die Alkoholderivate des Chlorals.

Man weiss, dass das Chloral sich mit Energie mit Wasser und Alkoholen, wie $CH_3.OH$, $C_2H_5.OH$ etc. verbindet und sei es ein dreifach gechlortes Aethylidenglycol $CCl_3 \cdots CH(OH)_2$, sei es Alkoholine, $CCl_3 \cdots CH\langle^{C_nH_{2n+1}O}_{OH}$ giebt.

Ich hab constatirt, dass diese Verbindungen, die bis jetzt noch sehr beschränkt sind, nur besondere Fälle einer allgemeinen Regel sind. Das wasserfreie Chloral verbindet sich leicht mit den Hydroxyden der positiven Radicale im Allgemeinen oder genauer mit den Hydroxylverbindungen mit alkoholischer Funktion, welches ihre Atomicität und welches ihre Funktion ausser der des Alkohols auch sein möge.

Ich habe diese Thatsache an einer grossen Anzahl von Alkoholverbindungen, die von Natur und Funktion sehr verschieden sind, namentlich an den polyatomigen Alkoholen, wie der Glycol und das Glycerin, an basischen Aethern, namentlich mit dem Aethylenchlorhydrin, dem Glycerindichlorhydrin, an Säuren mit alkoholischem Charakter, wenigstens an ihren Aethern, wie das Aethylglycolat und Aethyllactat sowie das Aethyltartrat etc., festgestellt.

Ich glaube das Chloral als eine Art von Reactif für Verbindungen mit alkoholischer Natur im Allgemeinen betrachten zu können.

Die Reaction vollzieht sich immer in demselben Sinne. An jede Aldehydgruppe — CHO des Chlorals heftet sich ein Alkoholmolecül oder ein Molecül einer alkoholischen Verbindung (OH)X, in dem X

das Radical des Alkohols oder vielmehr das Fragment der organischen Verbindung, die das alkoholische Hydroxyl einschliesst, vorstellt.

Das gebildete Produkt kann durch die allgemeine Formel

$$CCl_3 - CH \begin{cases} O(X) \\ OH \end{cases}$$

dargestellt werden, eine Formel, die die Natur der dreifach gechlorten Aethylidenverbindung und die Alkoholfunktion darstellt.

In dieser letzten Eigenschaft geben diese Producte, wie die Alkohole, mit den negativen Chlorüren, wie PCl_5, PBr_5, C_2H_3OCl etc. Aetherderivate. Die Reaction von PCl_5 ist besonders interessant; das (HO) ist durch Cl ersetzt. Bei allen diesen Reactionen bleibt die Oxyalkoholgruppe OX unverletzt und unverändert.

Alle diese Additionsprodukte des Chlorals entstehen unter Wärmeentwickelung, die um so lebhafter ist, wenn das Radical der Gruppe X, welches an das Hydroxyl (OH) gefesselt ist, positiver, reicher an Wasserstoff und ärmer an Kohlenstoff ist. Es existiren in dieser Beziehung beträchtliche Unterschiede zwischen den Verbindungen des Chlorals mit H(HO), CH_3(HO); C_2H_5(OH); $(C_5H_{11})OH$; $C_2H_4 \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$ und $C_2H_2O \begin{cases} OH \\ C_2H_5O \end{cases}$ etc. Keines dieser Additionsprodukte ist flüchtig ohne Zersetzung. Beim Erhitzen zersetzen sie sich alle und dissociiren sich.

Ebenso geben alle unter Einwirkung von Schwefelsäure wieder Chloral. Unter Einwirkung kaustischer Alkalien in alkoholischer Lösung verhalten sie sich wie Chloral für sich allein, indem sie Chloroform und die ihnen correspondirenden Alkoholverbindungen geben.

Ich habe besonders die Verbindung des Chlorals mit dem Monochlorhydrin des Glycols, mit dem Aethyllactat und dem Glycol selbst untersucht.

Die Verbindung des Chlorals mit dem Monochlorhydrin des Glycols giebt beim Behandeln mit PCl_5 einen fünffach gechlorten Aether, $C_4H_5Cl_5O$, dem man nach seiner Bildung folgende Formel

$$(CCl_3 - CHCl) - O - (CH_2 - CH_2Cl)$$

beilegen kann. Dieses Produkt ist eine farblose, klare, ziemlich dichte Flüssigkeit von stechendem Kamphergeruch und süsslichem Geschmacke.

Die Dichte ist bei 8° gleich 1.577. Es siedet ohne Zersetzung bei 235°. Die Dampfdichte ist gleich 8.30 gefunden worden; die berechnete ist 8.51.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

				I.	II.
Chlor	berechnet	72.00 pCt.	gefunden	71.88	71.86.

Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, worin er sich mit der Zeit zersetzt; ebenso wird er an feuchter Luft sauer.

Das Verbindungsprodukt des Chlorals mit Aethyllactat giebt mit PCl_5 ein ziemlich complicirtes Produkt, dem man gemäss seiner Bildungsweise folgende Formel

$$CCl_3 \cdots CHCl \cdots O \cdots (CH \begin{cases} CH_3 \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}$$

beizulegen berechtigt ist.

Es ist eine farblose sehr dichte Flüssigkeit von merkwürdigem Geruche und süsslichem Geschmacke. Seine Dichte bei 11° ist gleich 1.42.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

				I.	II.
Chlor	berechnet	50.00 pCt.	gefunden	49.22	50.56.

Dieser Körper ist nicht destillirbar, unlöslich in Wasser, worin er sich langsam zersetzt. Auch wird er an feuchter Luft sauer.

Die Verbindung des Glycol mit dem Chloral giebt durch Einwirkung von PCl_5 ein Produkt, dem man folgende Formel beilegen kann.

$$\begin{matrix} CH_2 \cdots O(CHCl \cdots CCl_3) \\ \vdots \\ CH_2 \cdots O(CHCl \cdots CCl_3). \end{matrix}$$

Es ist eine sehr dichte, zähe Flüssigkeit, die nicht destillirbar ist. Die Dichte ist bei 17° gleich 1.73.

Bei Gelegenheit des Chlorals halte ich mich ein wenig bei den Chlorderivaten des gewöhnlichen Aethers auf. Nach der Formel

$$(CH_3 \cdots CH_2) \cdots O \cdots (CH_2 \cdots CH_3)$$

vermuthet man, dass seine Chlorderivate, vom Monochloraether bis zum Perchloraether sehr zahlreich sein müssen.

Folgendes ist in der That die Anzahl eines jeden von ihnen: Es geben: der Monochloraether 2 isomere, Bichloraether 6 isomere, Trichloraether 9 isomere, Tetrachloraether 14 isomere, Pentachloraether 14 isomere, Hexachloraether 14 isomere, Heptachloraether 9 isomere, Octochloraether 6 isomere, Nonochloraether 2 isomere und Perchloraether 1 isomeres.

Dieses macht in Summa 77 verschiedene mögliche Produkte. Eine sehr kleine Anzahl dieser möglichen Derivate ist bekannt. Man hat sie erhalten, entweder aus dem Aether selbst durch Einwirkung von Chlor oder aus dem Aldehyde und Chloral. Ich selbst habe zwei dieser Produkte zur Kenntniss gebracht; nämlich einen fünffach gechlorten Aether, den, welchen ich in dieser Notiz beschreibe, und

einer vierfach gechlorten Aether, $CCl_3 \cdots CHCl \cdots (OC_2H_5)$ [1]). Die HH. Wurtz und Vogt haben später dasselbe Produkt durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod auf den einfach gechlorten Aether, $CH_3 \cdots CHCl \cdots (OC_2H_5)$ erhalten [2]).

Nach den HH. Wurtz und Vogt ist dieses Produkt identisch mit dem vierfach gechlorten Aether, der früher von Hrn. Malaguti durch directe Einwirkung von Chlor auf den Aether erhalten worden ist. Ich betrachte diese Annahme als ungenau. Der vierfach gechlorte Aether des Hrn. Malaguti giebt mit Alkalien Essigsäure und muss folgender Formel:

$$(CH_3 \cdots CCl_2) \cdots O \cdots (CCl_2 \cdots CH_3)$$

entsprechen.

Es ist übrigens kein destillirbares Produkt. Die Reactionsprodukte von kaustischem Kali auf meinen vierfach gechlorten Aether sind ganz anders.

Es ist wahrscheinlich, dass, wenn man einfach und zweifach gechlorte Aldehyde und das Monochlorhydrin des Glycol anstatt Alkohol selbst anwendet, man neue gechlorte Aetherderivate, die analog denen sind, die bis jetzt durch den Aldehyd selbst, durch das Chloral und durch den Aethylalkohol erhalten worden sind, erhalten wird.

Ich verweise wegen der Details, welche auf die verschiedenen hier behandelten Gegenstände Bezug haben, auf meine Notizen, die in den *Bulletins de l'académie des sciences de Bruxelles* im Monat April und Mai mitgetheilt sind.

Louvain, 30 Mai 1874.

---

227. Georg Langbein: Jodkalium aus Kupferjodür.

(Eingegangen am 2. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten (von Perú) eingeführte Kupferjodür, welches in seinem Jodgehalte zwischen 60 und 66 pCt. variirt, bildet ein sehr geeignetes und billiges Material zur Darstellung eines reinen Jodkalium. Ich kann folgendes Verfahren, bei dem sich die Umarbeitungskosten durch die gewonnenen Nebenprodukte decken, empfehlen.

Das Kupferjodür wird durch Auswaschen von etwa anhängenden löslichen Salzen befreit, als feines Pulver in Wasser suspendirt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und unter beständigem Umrühren Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Kupferjodür in Jodwasserstoff-

---

[1]) Diese Berichte IV, S. 101 u. 485.
[2]) Comptes rendus, T. LXXIV, S. 777.

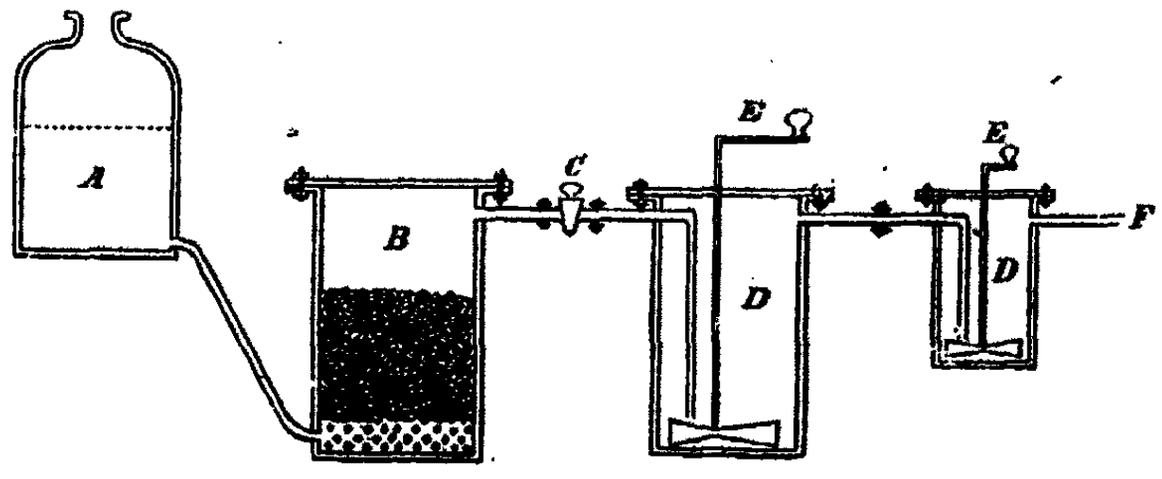
säure und Schwefelkupfer übergeführt ist, was sich daran erkennen lässt, dass der Rückstand frei ist von weissen Körnchen Kupferjodür, also rein schwarz erscheint; zuweilen enthält das Jodür geringe Mengen schwefelsauren Kalk, von denen bei Beurtheilung der Beendigung des Processes zu abstrahiren ist. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff wird dann unterbrochen, der überschüssige gelöste H_2S durch Lösung von Jod in Jodkalium zersetzt und nach nochmaligem guten Umrühren lässt man das Schwefelkupfer sich absetzen. Die vom ausgeschiedenen Schwefel etwas trübe Lösung der Jodwasserstoffsäure wird vom Rückstande abgezogen, letzterer mehrmals mit Wasser ausgewaschen und die Waschwässer werden entweder mit der ersten Flüssigkeit vereinigt oder besser dienen dieselben für die nächste Verarbeitung von Kupferjodür, um dieses statt in Wasser in dieser schwachen Lösung von JH zu suspendiren. Das zuerst abgezogene Hauptquantum Lösung wird nun je nach der gewünschten Reinheit des Jodkalium mit Potasche, resp. doppelt kohlensaurem Kali neutralisirt und zur Krystallisation verdampft; während des Verdampfens ballt sich der in der Flüssigkeit suspendirte Schwefel zusammen, lagert sich auf dem Boden ab, so dass die Lösung des Jodkaliums, auf dem Krystallisationspunkte angekommen, durch Abgiessen in die Krystallisationsgefässe vollständig vom Schwefel getrennt werden kann.

Nach obiger Methode wurden behandelt:

I. 2.177 Gr. Kupferjodür (66 pCt. Jodgehalt)	=	1.436 Gr. Jod.
erhalten wurden 200 C. C. Jodkalium, Lösung, welche ergaben	=	1.428 Gr. Jod
II. 5.00 Gr. Kupferjodür (65 pCt. Jodgehalt)	=	3.250 - -
Zur Zerstörung des überschüssigen H_2S	=	0.282 - -
		3.532 Gr. Jod.

Erhalten: 4.73 Gr. trockenes Jodkalium, welche 1.47 Gr. Palladium und 3.520 Gr. Jod ergaben.

Die Uebelstände, mit denen das Operiren mit Schwefelwasserstoff im Grossbetriebe verbunden ist, lassen sich leicht durch folgende Zusammenstellung der Apparate beseitigen.



A Reservoir für verdünnte Schwefelsäure, *B* Entwicklungsgefäss mit Schwefeleisen gefüllt, *C* Hahn, durch dessen Oeffnen resp. Schliessen die Säure in *B* eintritt resp. zurücktritt, *D* geschlossene Zersetzungsapparate für Kupferjodür, von denen man zweckmässig mehrere verbindet, um Verluste an Schwefelwasserstoff zu vermeiden, *E* Kurbel mit Schaufeln zum Umrühren der Flüssigkeit; den bei *F* ausströmenden Schwefelwasserstoff (bei Verbindung einer genügenden Anzahl Zersetzungsapparate wird derselbe vollständig absorbirt) dürfte man zweckmässig in den Fabrikschornstein leiten.

Die Vortheile dieser Darstellungsweise sind folgende: Es lassen sich in kurzer Zeit grosse Quantitäten Jodkalium darstellen, Verluste gänzlich vermeiden, und die Darstellungskosten werden durch die Nebenprodukte gedeckt. Der von der Schwefelwasserstoff Entwickelung resultirende sehr reine Eisenvitriol deckt die Auslagen für Säure und Schwefeleisen, der durch Rösten des Schwefelkupfers erhaltene Kupfervitriol deckt ferner die Auslagen für kohlensaures Kali, Arbeitslohn und Feuerungsmaterial.

Es erübrigt noch auf die Nothwendigkeit hinzuweisen, die Lösung der Jodwasserstoffsäure sofort nach dem Klären vom Schwefelkupfer zu trennen, da beim längeren Stehenbleiben die Lösung durch Oxydation des Schwefelkupfers kupferhaltig wird; lässt sich die Trennung aus einem oder dem anderen Grunde nicht gleich nach dem Absetzen des Schwefelkupfers bewerkstelligen, so darf die Zerstörung des überschüssigen Schwefelwasserstoff erst nach der Trennung geschehen, es dürfte überhaupt geratben sein, die Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs immer nach der Trennung in separirten Behältern z. B. den Abdampf-Pfannen, in denen auch die Neutralisation mit kohlensaurem Kali geschehen kann, vorzunehmen.

---

228. R. Wippermann: Ueber Tricyanwasserstoff, eine der Blausäure polymere Verbindung.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 3. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Für viele Verbindungen des Cyans sind im Laufe der Zeit meist durch einen glücklichen Zufall polymere Modificationen aufgefunden worden. In neuerer Zeit hat ein ebenso glücklicher Zufall im hiesigen chemischen Institut auch eine polymere Modification des Cyanwasserstoffs auffinden lassen, was bisher den direct zu diesem Zweck angestellten Versuchen bekanntlich nicht hatte gelingen wollen. Wie O. Lange in diesen Berichten[1]) mitgetheilt hat, ist diese neue Ver-

[1]) Diese Berichte VI, 99. Irrthümlich ist angegeben, die Untersuchung sei 1871 ausgeführt, anstatt 1872.

bindung beobachtet, als von ihm ursprünglich zu anderem Zwecke Cyanwasserstoff und Epichlorhydrin in zugeschmolzenen Röhren zusammengebracht wurden. Da Hr. Lange an der weiteren Untersuchung dieser Verbindung verhindert war, so ist durch Hrn. Prof. Carius dieselbe mir übertragen worden. Wie die meisten Cyanverbindungen auf einfache Weise, durch Erwärmen oder nur durch Gegenwart eines fremden Reagens, in isomere Verbindungen höheren Molekulargewichts überzuführen sind, so ist dies auch bei dem Cyanwasserstoff der Fall. Die Umwandlung in die polymere Modification scheint immer da zu erfolgen, wo sich Blausäure, wie man sich bisher auszudrücken pflegte, freiwillig zersetzt. Dazu ist, wie bekannt, die Abwesenheit selbst kleiner Mengen freier stärkerer Säuren erforderlich; durch die Gegenwart alkalischer Substanzen wird die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur sehr befördert. Das bei den ursprünglichen Versuchen von Lange angewendete Epichlorhydrin bewirkt dieselbe Zersetzung der Blausäure in Folge seiner Eigenschaft, sich mit manchen Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, direct zu vereinigen, so dass auch Epichlorhydrin zur Neutralisation solcher Säuren dienen kann. Andere Chloride, welche diese Eigenschaft nicht theilen, wie Dichlorhydrin, Acetochlorhydrin, bewirken die Zersetzung des Cyanwasserstoffs nicht. Soll wasserfreie oder concentrirte Blausäure dieser Reaction unterworfen werden, so ist es nothwendig, starkwandige Gefässe anzuwenden, da schwächere selbst in gleichmässiger, niederer Temperatur leicht unter heftiger Explosion zertrümmert werden. Es deutet diese Erscheinung auf eine beträchtliche Wärmeentwickelung beim Vorgang der Reaction. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen bietet die Anwendung der wasserfreien Blausäure zur Darstellung der polymeren Verbindung keinen Vortheil vor der einer wässerigen Lösung. Ist eine solche eine Woche hindurch in Berührung mit alkalischen Lösungen aufbewahrt, so ist immer ein Theil des Cyanwasserstoffs in die polymere Modification übergegangen; einerlei ist, ob man die alkalische Reaction durch die Cyanverbindungen, die kohlensauren Salze oder Hydroxyde des Kaliums, Natriums oder Ammoniaks veranlasst hat. Gleichzeitig entsteht immer reichlich die als Azulmsäure bezeichnete braune, humusartige Substanz, und wahrscheinlich auch noch die andern von Gautier[1]) als Produkte jener Zersetzung aufgezählten, nicht untersuchten Körper. Angedeutet sei hier noch, dass aus dem Verhalten der polymeren Verbindung hervorzugehen scheint, dass sie eigentlich das erste und einzigste Produkt der Umwandlung von Cyanwasserstoff ist, und das erst durch ihre Zersetzung die Azulmsäure und die übrigen Körper entstehen.

Aus der ganzen Masse der entstandenen Produkte lässt sich die

[1]) Annal. de chim. et de phys. IV, 17, 160.

gebildete, dem Cyanwasserstoff polymere Verbindung, durch vielfach wiederholtes Ausziehen mit Aether isoliren. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers krystallisirt die Substanz als strahlig-blätterige Masse aus. Bei Anwendung einer etwa 15 procentigen Blausäurelösung werden 3 bis 3.5 des in der Lösung vorhandenen Cyanwasserstoffs als polymere Verbindung gewonnen. Das stets braune Rohprodukt kann durch Auflösen in siedendem Wasser und Filtriren der Lösung durch Thierkohle gereinigt werden. Beim Abkühlen des Filtrats in Eiswasser krystallisirt die Substanz anfangs und in kleinen Mengen völlig farblos; grössere Mengen sind nicht ohne schwachgelbe Färbung zu erhalten.

Die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Körpers ist die der Blausäure:

	Berechnet für CNH.	Mittel der Analysen.
C	44.44	45.12
H	3.70	4.51
N	51.85	51.55

Schon O. Lange hatte durch langsame Krystallisation aus alkoholischer Lösung grössere Krystallbildungen erzielt. Die sehr einfachen Formen scheinen nach den noch nicht vollständigen Messungen, wie sie die Beschaffenheit der Krystalle bis jetzt nur zuliess, dem triklinoëdrischen System anzugehören; fast durchgängig tritt die Combination $\infty P . \infty \bar{P} \infty . oP$ auf. Das Vorherrschen von oP bedingt häufig ein tafelartiges Aussehen.

Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ist durch Abdampfen einer wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden. In Wasser von 24°.0 lösen sich nach dem Mittel der Beobachtung 0.55 pCt.; in siedendem Wasser das 9 bis 10fache dieser Menge.

Beim allmäligen Erwärmen für sich beginnt schon bei 140° eine Schwärzung der Substanz, welche bei 160° bis 170° schon sehr weit vorgeschritten ist. Beim schnellen Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Masse bei ca. 180° zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder erstarrt; wenig über den Schmelzpunkt erhitzt findet ein explosionsartiges Verspritzen statt unter Ausstossen von Blausäuredampf während ein glänzend schwarzer, fester, brüchiger Rückstand bleibt.

Durch Wasser oder mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser wird die Substanz beim Erwärmen im Wasserbad auch im geschlossenen Rohr allmälig verändert. Die alsdann alkalisch reagirende Lösung enthält neben Ammoniak und Blausäure Spuren von Ameisensäure und als braune, in Kaliumhydroxyd lösliche Masse ist anscheinend dieselbe Substanz (Azulmsäure) abgeschieden, welche sich bei der Zersetzung des Cyanwasserstoffs bildet.

Durch die wässerige Lösung von Bariumhydroxyd oder Chlor- und Jodwasserstoff wird diese der Blausäure polymere Verbindung beim Erwärmen in gleicher Weise zerlegt. In beiden Fällen bilden sich unter Mitwirkung der Elemente von Wasser, Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak, welche sicher und als einzig bestimmbare Produkte nachgewiesen worden sind. Die Reactionen wurden soviel als möglich quantitativ verfolgt. Man wird zur Annahme eines dreifach so hohen Molekulargewichts für die polymere Verbindung geführt, als dem des Cyanwasserstoffs $= C_3 N_3 H_3$. Die Reactionen, welche die Lösungen von Bariumhydroxyd und Chlorwasserstoff bewirken, lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_3 N_3 H_3 + BaH_2 O_2 + 2H_2 O = \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2 NH_5 O_2} + CBaO_3 + 2NH_3$$

$$C_3 N_3 H_3 + 2HCl + 4H_2 O = \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2 NH_5 O_2} + CO_2 + 2ClNH_4$$

Zur Prüfung der Uebereinstimmung mit diesen Gleichungen sind die betreffenden Reactionen in Apparaten ausgeführt worden, welche die Bestimmung aller drei Produkte gestatteten. Bei Anwendung des Bariumhydroxydes wurde das sich gasförmig entwickelnde Ammoniak zur quantitativen Bestimmung in titrirter Schwefelsäure aufgefangen; das gebildete kohlensaure Barium zur Wägung auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrat fällte Kohlensäure sämmtliches Barium; die ganz bariumfreie Lösung lieferte beim Abdampfen das Glycocoll in schönen Krystallen. Die auf 100 Theile der Substanz gefundenen Mengen der Reactionsprodukte im Vergleich zu den durch obige Gleichungen geforderten, sind:

	Theorie.	Mittel der Versuche.
CO_2	54.32	42.62
NH_3	41.97	37.61
Glycocoll	92.59	72.94

In das kohlensaure Barium gingen verhältnissmässig beträchtliche Mengen unbestimmbarer organischer Substanz (humusartige Körper) ein.

Bei Einwirkung von Chlor- oder Jodwasserstoff auf die Substanz tritt die Kohlensäure gasförmig auf. Sie wurde zur quantitativen Bestimmung in Bariumhydroxydlösung geleitet und die Menge des gebildeten kohlensauren Bariums durch Wägung ermittelt. Aus dem im Apparat verbleibenden krystallinischen Rückstand wurde das Ammoniak durch Erhitzen mit Bariumhydroxydlösung ausgetrieben und in Schwefelsäure von bekanntem Gehalt absorbirt. Eine Titrirung ergab die Menge des Ammoniaks. Die quantitative Bestimmung des Glycocolls bleibt hier erschwert. Wird das Chlor aus der Lösung durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit schwefelsaurem Silber, Schwefelwasserstoff, Bariumhydroxyd und Kohlensäure entfernt, so

zeigen sich stets geringe Mengen von Bariumsalzen, welche durch Kohlensäure nicht zersetzbar sind. Die Natur derselben musste wegen der geringen Menge unbestimmt bleiben. Die Trennung des Glycocolls zur Analyse gelang, indem es als schwefelsaures Salz durch Alkohol gefällt wurde. Die Resultate dieser Versuche sind:

	Theorie.	Mittel der Versuche.
CO_2	54.32	44.20
NH_3	41.97	44.98

Stimmen die gefundenen Zahlen auch nicht genau mit den durch gegebene Gleichungen geforderten überein, so weichen sie doch nicht mehr davon ab, als bei derartigen Reactionen mit organischen Körpern, bei welchen nachweislich Nebenreactionen stattfinden, zu erwarten ist.

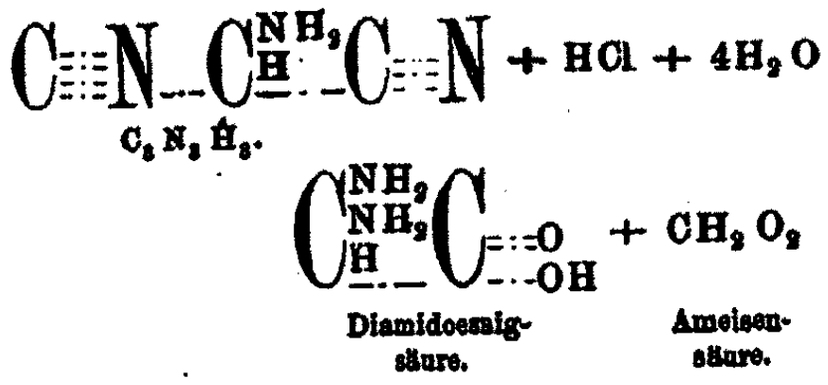
Ich beabsichtige noch weitere Versuche mit dieser neuen Verbindung auszuführen um sicher die Constitution derselben festzustellen. Ich hoffe dabei auch einen ergiebigeren und minder mühevollen Weg zu finden, auf welchem sich Blausäure in die polymere Verbindung überführen lässt.

Schon nach dem bis jetzt bekannten Verhalten des Körpers ist seine Constitution kaum noch zweifelhaft. Die Bildung des Glycocolls unter Entwickelung von Ammoniak lässt vermuthen, dass schon das Nitril dieses Körpers als Atomgruppe im Molekül der Verbindung $C_3N_3H_3$ vorgebildet ist. Unter dieser Voraussetzung sind nur zwei rationelle Constitutionsformeln für einen Körper der Zusammensetzung $C_3N_3H_3$ denkbar:

1) 

2) 

Eine Verbindung, deren Constitution durch das erstere Schema ausgedrückt ist, würde sich den Carbylaminen oder Isocyanüren anschliessen. Durch Einwirkung von Salzsäure sollte sich aus ihr neben Ammoniak und der unbekannten Diamidoessigsäure jedenfalls Ameisensäure bilden:

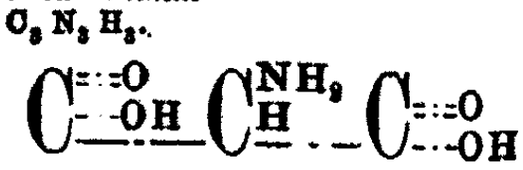


gerade so, wie sich aus Aethylcarbylamin Aethylamin und Ameisensäure bildet. Doch es bewirkt Chlorwasserstoff weder die Bildung von Ameisensäure aus der Verbindung $C_3 N_3 H_3$, noch tritt Kohlenoxydgas auf, welches aus einer Zersetzung entstehender Ameisensäure hervorgehen müsste.

Eine Erklärung kann das Verhalten des Körpers finden durch die im zweiten Schema ausgedrückte Constitution. Er würde damit als das Nitril der Amidomalonsäure bezeichnet sein. Dem Verhalten der Nitrile gemäss sollte eine solche Verbindung durch Chlorwasserstoff oder Bariumhydroxyd in Gegenwart von Wasser unter Ammoniakbildung in Amidomalonsäure übergeführt werden:

$$+ 4H_2O = 2NH_3 +$$

Amidomalonsäurenitril
$= C_3 N_3 H_3$.



Amidomalonsäure.

Die wässerige Lösung der Amidomalonsäure zerfällt nach Baeyer[1]) beim Erwärmen glatt in Kohlensäure und Glycocoll. Mit den durch Annahme dieser secundären Reaction geforderten Grössen stimmen die Versuche nahe genug überein.

Obschon kaum ein Zweifel herschen wird, dass die aus der Blausäure sich bildende polymere Verbindung das Nitril der Amidomalonsäure ist, so möchte doch, um die nahen Beziehungen zum Cyanwasserstoff, welcher durch Erhitzen und durch Einwirkung des Wassers wieder daraus hervorgeht, anzudeuten, die Bezeichnung Tricyanwasserstoff nicht unpassend in Vorschlag gebracht sein.

229. Julius Thomsen: Ueber die Existenz bestimmter Hydrate in den wässerigen Lösungen der Säuren.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Berthelot schliesst aus seinen thermochemischen Untersuchungen über die Reaction des Wassers auf die Säuren, dass in den wässerigen Lösungen verschiedene Hydrate sich bilden, während ich ebenfalls, mich auf derartige Versuche berufend, die Existenz solcher verschiedenen Hydrate als nicht nachweisbar betrachte. Bezüglich des von Hrn. Berthelot vermutheten Hydrats $HCl + 8H_2O$

[1]) Annal. Chem. Pharm. 131, 297.

verweise ich auf meine Kritik über seine fraglichen Untersuchungen (diese Berichte VI, 717); ich glaube dort nachgewiesen zu haben, dass sich eine solche Existenz durchaus nicht aus seinen Versuchen ableiten lässt.

Die Existenz der Hydrate $SO_4H_2 + H_2O$ in wässeriger Lösung stützte Hr. Berthelot darauf, dass nach den Versuchen von Favre und Quaillard (Cpt. rend. L, 1150) die Wärmetönung beim Mischen von einem Molekül SO_4H_2 mit Bruchtheilen eines Moleküls Wassers „*à peu de chose près*" proportional mit der Wassermenge sein sollte. Nach den Versuchen von Favre und Quaillard l. c. ist aber die Wärmetönung beim Mischen von:

1 Mol. SO_4H_2	mit dem ersten	$\frac{1}{8}$ Mol. Wasser	947c	= 1.947c
- - -	- zweiten	$\frac{1}{8}$ - -	886	= 1.886
- - -	- nächsten	$\frac{1}{4}$ - -	1711	= 2.855
- - -	- nächsten	$\frac{1}{3}$ - -	2832	= 4.708.

Die von Hrn. Berthelot besprochene Proportionalität existirt demnach durchaus nicht in den Versuchen, auf welche er sich beruft.

Nach meinen vor 4 Jahren in diesen Berichten III, 496 publicirten Untersuchungen über die Reaction der Schwefelsäure auf's Wasser lässt sich die Wärmetönung beim Mischen von einem Molekül SO_4H_2 mit a Molekülen Wasser für alle Werthe von a = 1 bis a = 9, durch die nur zwei Constanten enthaltende Formel:

$$Ra = \frac{a}{a + 1.8615}\,17994^c$$

ausdrücken, es ist nämlich:

a	Formel	Versuch	Differenz
1	6288c	6272c	−16c
2	9320	9364	+44
3	11105	11108	+ 4
5	13112	13082	−30
9	14910	14940	+30

und man wird wohl aus diesen Zahlen schwerlich irgend ein Hydrat zwischen SO_4H_2 und der Zusammensetzung der resultirenden Flüssigkeit nachweisen können. Die Existenz eines Hydrats

$$SO_4H_2 + H_2O$$

in wässriger Lösung ist demnach von Hrn. Berthelot nicht durch die Erfahrung bestätigt.

Ebenso verhält es sich mit dem Hydrate $NO_3H + 2H_2O$, welches Hr. Berthelot ebenfalls als in wässeriger Lösung existirend betrachtete. (Cpt. rend. 78, 769.) Durch graphische Darstellung sei-

ner Resultate bezüglich der Wärmetönung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser erhält Hr. Berthelot eine Curve mit Sprüngen, welche verschiedene Hydrate anzeigen sollten. Erstens ist aber zu bemerken, dass seine genannten Versuche durchaus nicht in der Art angestellt sind, dass sie sich ohne Willkür in graphischer Art darstellen lassen, denn die sich bildenden Flüssigkeiten haben nicht dieselbe Zusammensetzung und auch sind die verschiedenen Flüssigkeiten nicht derartig, dass sie eine continuirliche Reihe von Verdünnungen bilden. Zweitens habe ich schon vor einem Jahre in diesen Berichten VI, 697 durch eine planmässige Untersuchung über die Wärmetönungen bei der Reaction von Salpetersäure auf Wasser unzweideutig dargelegt, dass die Curve zwischen Null und 5 Molekülen Wasser völlig continuirlich und regelrecht ist. Ich habe gezeigt, dass die Wärmeentwickelung beim Mischen von 1 Mol. NO_3H mit a Molekülen H_2O völlig genau durch folgende Formel:

$$Ra = \frac{a}{a + 1.745} \cdot 9070^c = (NO^3H,\ a H_2O)$$

ausgedrückt wird, wenn a zwischen den Grenzen 0 und 5 liegt. In der ersten von mir l. c. mitgetheilten Versuchsreihe wurde Salpetersäure, welche von 0.175 bis 5 Moleküle Wasser mehr als das Hydrat enthielt, mit einer solchen Wassermenge gemischt, dass die Flüssigkeiten in allen Versuchen die Zusammensetzung $NO^3H + 100 H_2O$ enthielten. Auf diese Weise werden die Resultate direct vergleichbar ohne willkürliche Interpolation. Da nun

$$(NO^3H, aH^2O) + (NO^3H . aH^2O, (100-a)H^2O) = (NO^3H, 100H^2O)$$

muss demnach, wenn, für dieselben Werthe von a, das Resultat nach der Formel zum Resultat des entsprechenden Versuches addirt wird, dieselbe Summe herauskommen. Dieses ist in der That der Fall, denn es ist

a	Ra	Versuch	Summe
0.175	826°	6650°	7476°
0.5	2020	5458	7478
1.0	3304	4174	7478
1.5	4193	3292	7485
2.5	5341	2146	7487
3.0	5735	1720	7455
5.0	6723	758	7481

und die constante Grösse der Summe oder der aus jeder einzelnen Beobachtung berechneten Wärmetönung für die Reaction

$$(NO^3H, 100 H^2O)$$

zeigt, dass zwischen a = 0 und a = 5 die Wärmetönung beim Mischen

der Salpetersäure mit Wasser eine völlig continuirliche, der obigen Formel entsprechende Funktion ist, und dass demnach durchaus keine Andeutung eines Hydrats von der Zusammensetzung $NO^3H + 2H^2O$ aus der Wärmetönung abzuleiten ist.

Wenn Hr. Berthelot dennoch eine Curve mit Sprüngen erhält, ist die Ursache entweder in einer weniger genauen Untersuchung oder in der willkürlichen Interpolation zu suchen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

---

230. M. Nencki: Ueber das Guanamin.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von nicht geringerem Interesse als die Reynold'sche Entdeckung, dass das trockene Rhodanammonium auf 170° C. erhitzt, in den isomeren Sulfoharnstoff übergeht, ist die Beobachtung von Volhard und Delitsch, dass es nur längeren Erhitzens oder etwas höherer Temperatur bedarf, um aus dem Sulfoharnstoff das Guanidin zu gewinnen. Ohne Zweifel wird durch diese Untersuchungen die Bildungsweise der zuerst von Liebig aus dem Rhodanammonium gewonnenen Condensationsproducte des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff aufgeklärt; wenn auch zwischen dem Sulfoharnstoff und dem letzten Condensationsproducte — dem Melam — ausser dem Guanidin noch eine Reihe intermediärer Substanzen gebildet werden, wie sie zum Theil vor Kurzem Claus[1]) beschrieben hat. Es scheint, als ob die nächste Umwandlung, die das rhodanwasserstoffsaure Guanidin erleidet, zur Bildung des Melamin's führe. Wenigstens habe ich beobachtet, dass beim Durchleiten trockenen Chlorgases, während kurzer Zeit, durch das auf 200—210° C. erhitzte Rhodanammonium neben Salmiak reichlich salzsaures Melamin gebildet wird. Auch lässt sich aus den Claus'schen Substanzen leicht das Melamin abspalten. Da nun sowohl Volhard als auch andere Forscher eingehendere Mittheilungen über die hierbei noch offenen Fragen in Aussicht stellten, so habe ich meine schon früher nach dieser Richtung hin angestellten Versuche aufgegeben und suchte hauptsächlich durch die Beziehungen des Guanidins zu den thierischen Stoffwechselproducten angeregt, von dem Ersteren ausgehend, auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, die namentlich dem Guanin oder der Harnsäuregruppe näher stehen könnten. — Gern hätte ich die Veröffentlichung der in obigem Sinne angedeuteten Versuche bis zu ihrer Vollendung verschoben, allein da die hierbei entstehenden Substanzen sehr zahlreich und verschiedenartig sind und deren Bearbeitung einen längeren Zeitraum erfordert, so will

---

[1]) Ad. Claus, d. B. VII. Jahrg., No. 4., S. 283.

ich zunächst über die mit dem essigsauren Guanidin erzielten Resultate berichten und mir die Untersuchung der beim Erhitzen anderer Guanidinsalze auftretenden Producte vorbehalten.

Das aus dem reinen kohlensauren Guanidin dargestellte essigsaure Salz wurde auf dem Wasserbade getrocknet und in einem Fractionirkölbchen auf dem Sandbade erhitzt. Das Salz schmilzt zunächst zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit und unter allmäliger Steigerung der Temperatur destilliren zuerst etwas Wasser und Essigsäure über. Später wird reichlich Ammoniak entwickelt. Sobald die kochende Flüssigkeit 228—230° C. erreicht hat, bleibt die Temperatur constant und zugleich zeigt ein im Halse des Kolbens befindliches Thermometer die Temperatur der übergehenden Dämpfe auf 170° C. constant an. Man erhält die siedende Flüssigkeit noch etwa ½ Stunde bei dieser Temperatur, lässt hierauf erkalten und zieht die Schmelze mit wenig heissem Wasser aus. So erhält man in geringer Quantität einen im Wasser unlöslichen amorphen Rückstand, während die grösste Masse sich im Wasser leicht auflöst und beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Diese Gallerte ist die essigsaure Verbindung eines neuen basischen Körpers, den ich Guanamin nennen will und man braucht nur das abfiltrirte und von der Lauge abgepresste Salz durch verdünnte Kali- oder Natronlauge zu zersetzen, um die Base in freiem Zustande zu isoliren. Bei gut gelungener Operation erhielt ich aus 50 Grm kohlensauren Guanidins 10 Grm. der neuen Substanz.

Das Guanamin hat die Zusammensetzung $C_4N_5H_7$ und ist eine sehr schwach alkalisch reagirende Base, die mit Säuren und Salzen leicht und schön krystallisirende Salze liefert. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, sehr leicht dagegen in heissem, auch in Alkohol löst sie sich gut auf. Aus der wässrigen Lösung rasch abgekühlt krystallisirt sie in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Beim langsamen Erkalten bilden sich öfters mehrere Centimeter grosse blättrige Krystalle oder auch Nadeln des rhombischen Systems. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das sie jedoch schon an der Luft getrocknet verlieren. Die Analysen des bei 115° C. getrockneten Guanamins ergaben folgende Zahlen:

0.2357 Grm. der Substanz gaben 0,333 Grm. CO_2 und 0.1196 H_2O
0.2577 Grm. der Substanz gaben 0.3606 Grm. CO_2 und 0.1387. H_2O
0.1846 Grm. der Substanz gaben 92.5 CC. N bei 12°5 und 715. Bst.

oder in 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie.	
C	38.53 pCt.	und 38.18 pCt.	C_4	38.4 pCt.
H	5.72 -	- 5.97 -	H_7	5.6 -
N	55.73 -		N_5	56.0 -

Salzsaures Guanamin. Zur Darstellung dieses Salzes löst man reines Guanamin in der nöthigen Menge verdünnter heisser Salzsäure. Aus der erkalteten Lauge krystallisirt das Salz in klinorhombischen Prismen und Tafeln, die sich leicht in heissem Wasser wieder lösen. Der Analyse zufolge entspricht ihre Zusammensetzung der Formel: $C_4 N_5 H_7 HCl + 2H_2 O$.

0.8297 der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° C. getrocknet 0.154 Grm. entsprechend 18.06 pCt. Wasser

0.2356 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0.3344 Grm. Ag Cl oder 21.68 pCt. Cl.

0.2492 Grm. bei 110° C. getrocknet gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 100.5 C. C. feuchten N bei 18.5° C. und 716^{mm} Bst. oder 43.45 pCt. N.

Die Formel: $C_4 N_5 H_7 HCl$ verlangt: 21.96 pCt. Cl und 43.45 pCt. N. Ausserdem berechnet sich der Gehalt an Krystallwasser zu 18.22 pCt.

Das Platindoppelsalz: $(C_4 N_5 H_7)_2 2HCl. Pt Cl_4$ wurde erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung der Base und Verdunsten des Alkohols über concentrirter Schwefelsäure. Es bildet einen gelben, im Wasser leicht löslichen krystallinischen Niederschlag. Die Platin- und Stickstoffbestimmung ergab: 29.66 pCt. Pt und 21.13 pCt. N.

Salpetersaures Guanamin: $C_4 N_5 H_7 NO_3 H$ erhalten durch Auflösen von Guanamin in verdünnter warmer Salpetersäure. Krystallisirt beim Erkalten der Lösung in dicken klinorhombischen Prismen, die im Wasser leicht löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Trocken erhitzt zersetzt sich das Salz mit schwacher Verpuffung. Die vorsichtig ausgeführte Verbrennung des lufttrockenen Salzes mit chromsaurem Blei ergab folgende Zahlen:

0.2736 Grm. der Substanz gaben 0.2566 Grm. CO_2 und 0.1142 Grm. $H_2 O$.

0.1954 Grm. der Substanz gaben 80. C.C. N.. bei 17° C. und 715^{mm} Bst.

oder in pCt.:

	Versuch.		Theorie.
C	25.61 pCt	C_4	25.53 pCt.
H	4.64 -	H_8	4.25 -
N	44.55 -	N_6	44.62 -
		O_3	25.60 -

Beim Vermischen warmer wässriger Lösung von Guanamin mit salpetersaurem Silber, erhielt ich zunächst einen weissen amorphen Niederschlag, der sich in der Wärme zum grössten Theile wieder löste. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich nach dem Erkalten kleine

rhombische Tafeln einer Verbindung aus, die über $SO_4 H_2$ getrocknet und analysirt 25.74 pCt. Ag. und 36.36 pCt. N. enthielt. Danach ist die Zusammensetzung des Salzes: $(C_4 N_5 H_7)_2 NO_3 Ag$, welche Formel 25.71 pCt. Ag und 36.66 pCt. N verlangt.

Schwefelsaures Guanamin. $(C_4 N_5 H_7)_2 SO_4 H_2 + 2H_2 O$. Aehnlich wie das salzsaure Salz dargestellt. Krystallisirt aus der warmen sauren Lösung in rhombischen Blättchen, die im $H_2 O$ sehr leicht löslich sind. 0.8357 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° C. 0.076 Grm. Wasser oder 9.03 pCt. Die obige Formel verlangt 9.37 pCt. Wasser. Ferner 0.302 Grm. der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben 0.1968 Grm. $SO_4 Ba$ oder 22.37 pCt. SO_3. Nach der Formel $(C_4 N_5 H_7)_2 SO_4 H_2$ berechnet sich der Gehalt an SO_3 zu 22.98 pCt.

Das essigsaure Guanamin, wie es durch Erhitzen des essigsauren Guanidin's erhalten wurde, habe ich nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kurz über $SO_4 H_2$ getrocknet und darin den Stickstoffgehalt zu 45.1 pCt. gefunden. Diese Zahlen stimmen auf die Formel eines basischen Salzes von der Zusammensetzung: $(C_4 N_5 H_7)_2 C_2 H_4 O_2$, die 45.16 pCt. N. verlangt. Das essigsaure Guanamin verliert übrigens bei 100° C. getrocknet, Essigsäure und die Identität des aus der Schmelze gewonnenen, mit dem durch Auflösen des Guanamins in verdünnter Essigsäure dargestellten Salzes, wurde nur durch die Uebereinstimmung der sämmtlichen Eigenschaften festgestellt. — Der empirischen Zusammensetzung nach enthält das Guanamin 4mal die Elemente des Cyanwasserstoffs + Ammoniak: $(CNH)_4 + NH_3 = C_4 N_5 H_7$ und unterscheidet sich von dem Guanin durch ein Minus der Elemente der Cyansäure und ein Plus der des Ammoniaks. $C_4 N_5 H_7 + CNOH = C_5 N_5 H_5 O + NH_3$. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht oxydirt; concentrirte Säure giebt damit ein tief gelb gefärbtes Product, das aus der verdünnten Lösung durch NH_3 in amorphen Flocken gefällt wird. Mit starker Kalilauge gekocht zersetzt er sich sehr langsam unter Entwickelung von Ammoniak. Trocken erhitzt schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit und sublimirt zum Theil unverändert. Das Guanamin ist geschmack- und geruchlos, auch ist es nicht giftig. Zwei Gramm der Substanz verzehrte ein Hund von 10 Kilo Körpergewicht mit seiner übrigen Nahrung ohne jede darauf folgende toxische Erscheinung. Der darauf gelassene Harn mit basischem Bleiacetat genau ausgefällt, filtrirt und von überschüssigem Blei durch SH_2 befreit, setzte beim langsamen Verdunsten auf dem Wasserbade Krystalle ab, die in verdünnter Natronlauge gelöst durch die Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform als Guanamin erkannt wurden. Danach passirt das Guanamin, wenigstens zum grössten Theil, den Thierkörper unverändert. — Der beim Erhitzen des essigsauren Guanidin's erhaltene, in heissem Was-

ser unlösliche Rückstand ist leicht löslich in fixen Alkalien und Mineralsäuren; aus den letzteren Lösungen kann er durch Ammoniak und aus den ersteren durch Essigsäure in weissen amorphen Flocken gefällt werden. In diesem Verhalten hat die Substanz grosse Aehnlichkeit mit dem Ammelin[1]), unterscheidet sich aber von dem Letzteren wesentlich durch den Umstand, dass sie sich aus der schwefelsauren oder salpetersauren Lösung amorph ausscheidet und schon mit verdünnter Salpetersäure erwärmt unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen wird. Nur beim Verdunsten der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade konnte ich eine in Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten.

Aus dem dickflüssigen Destillat, das hauptsächlich aus essigsaurem Ammoniak besteht, scheiden sich schon während des Erhitzens und noch mehr nach dem Abkühlen der Flüssigkeit rhombische Krystalle eines neuen Körpers aus, der mit Kali erwärmt unter Ammoniakentwicklung in das Guanamin übergeht. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der beiden Substanzen werde ich demnächst ausführlich beschreiben.

---

231. M. Nencki: Ueber Sulfoharnstoff-Oxalsäureäther.

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Wasserstoffatome des Sulfoharnstoffs durch andere organische Radicale ersetzen lassen, veranlasste mich, die Einwirkung des Oxalsäureäthers auf den Sulfoharnstoff zu untersuchen. Es war zu erwarten, dass beim trocknen Erhitzen dieser beiden Substanzen unter Bildung von einem oder zwei Alkoholmolekülen der Aethyläther der Sulfoxalursäure

$$C_2O_2\begin{cases}O-C_2H_5\\O-C_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}CS\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CS\\C_2O_2\\O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N_2 = C_2H_6O$$

respective die Sulfoparabansäure

$$C_2O_2\begin{cases}O-C_2H_5\\O-C_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}CS\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CS\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2(C_2H_6O)$$

entstehen würde.

---

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. Bd. 10, S. 24.

Namentlich hätte dann die Entschwefelung der so erhaltenen Substanzen manches Interessante dargeboten. Eine wässerige oder alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff, mit Oxalsäureäther versetzt, scheidet sofort wohl ausgebildete klinorhombische Prismen einer Molecularverbindung von Sulfoharnstoff mit Oxalsäureäther von der Zusammensetzung

$$(CSN_2H_4)_2C_2O_2(C_2H_5O)_2$$ aus.

Aus Alkohol lassen sich diese Krystalle ohne Zersetzung umkrystallisiren, durch kochendes Wasser werden sie jedoch rasch in ihre Componenten zerlegt. Ammoniak zerlegt sie ebenfalls schon in der Kälte unter Bildung von Oxamid. Beim Erwärmen mit Aldehydammoniak bildet sich neben Oxamid die früher von mir beschriebene Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs[1]), $C_5H_{11}N_3S$, die aber, wenn man das Aldehydammoniak als eine Oxyamidoverbindung auffassen will, auch folgende Constitution haben könnte:

$$CH_3 . CH(NH_2)\left.\begin{matrix} CS \\ CH_2CH \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

also ein Monoamidodiäthylidensulfoharnstoff.

Die Elementaranalyse des lufttrockenen Sulfoharnstoffoxalsäureäthers ergab folgende Zahlen:

	Versuch		Theorie	
C	31.88 und	32.01 pCt.	C_8	32.21 pCt.
H	6.38 -	6.42 -	H_{18}	6.04 -
N	18.89	—	N_4	18.8 -
			S_2	21.47 -
			O_4	21.47 -

Trocken erhitzt schmilzt diese Verbindung ungefähr bei 150° C. und trennt sich in zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere Sulfoharnstoff, die obere Oxalsäureäther ist. Es gelang mir nicht, auch bei höheren Temperaturen auf diesem Wege die Synthese der Sulfoxalur- oder der Sulfoparabansäure zu realisiren.

Bern, im Mai 1874.

---

[1]) Diese Ber. VII, S. 162.

232. Hugo Schiff: Ueber Laurostearin.

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Lorbeerfett ist zuerst von Marsson (1842) analysirt worden und etwas später (1845) hat Sthamer nahezu übereinstimmende Resultate erhalten. Dieselben entsprechen fast genau der Formel:

$$C^{27}H^{50}O^{4} = C^{3}H^{8}O^{3} + 2C^{12}H^{24}O^{2} - 3H^{2}O,$$

wonach das Laurostearin unsrer heutigen Formulirungsweise gemäss als $C^{3}H^{4}(O.C^{12}H^{23}O)^{2}$, d. h. als Derivat eines Propylglycols aufzufassen wäre. Nachdem namentlich in Folge der Arbeiten Berthelot's die Ansicht zur allgemeineren Aufnahme gelangt war, es seien die Fette als Aether des dreisäuerigen Glycerins zu betrachten, schlug Weltzien in seiner systematischen Zusammenstellung organischer Verbindungen für das Laurostearin die Formel $C^{3}H^{5}\left\{\begin{matrix}OH\\(O.C^{12}H^{23}O)^{2}\end{matrix}\right.$ vor. Hiernach erscheint das Lorbeerfett allerdings als eigentliches Glycerinderivat, aber die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung weicht um — 3 pCt. Kohlenstoff von den übereinstimmenden Resultaten der Analysen ab und sie konnte deshalb sich keiner günstigen Aufnahme erfreuen. So findet sich dann die ältere Formel von Marsson auch heute noch überall aufgeführt, obwohl sie um so mehr als abnorm erscheinen muss, als sie nicht allein kein eigentliches Glycerinderivat darstellt, sondern auch in anderer Beziehung von der Zusammensetzung der gewöhnlicheren natürlichen Fette abweicht. Bekanntlich hat Berthelot nachgewiesen, dass die gewöhnlich vorkommenden natürlichen Fette als dreisäuerige (normale) Glycerinäther aufzufassen sind.

Bei Revision der Analysen erweist sich diese Abweichung indessen als eine nur scheinbare. Die Analysen von Marsson und wahrscheinlich auch diejenigen von Sthamer sind nach dem Atomgewicht von Liebig und Redtenbacher C = 75.854 (oder C = 6.0683 für H = 1) berechnet. Reducirt man dieselben auf das Atomgewicht C = 12 so erhält man folgende Werthe: [1])

---

[1]) Da mir die älteren Jahrgänge der Annalen nicht zugänglich sind, so habe ich für die Analysen von Marsson aus Wolff's Analysensammlung S. 811 und für diejenige von Sthamer aus Gmelin VII, S. 519 nur die berechnete procentische Zusammensetzung entnehmen können. — Sind für die Correction von älteren Elementaranalysen die Originaldetails der Analyse nicht bekannt, sondern nur die berechneten Kohlenstoffprocente (= Carb.) so kann die Correction nach den leicht zu entwickelnden einfachen Gleichungen:

log. Carb. corr. = log. Carb. — 0.00857 für C = 75.854 (L. u. R.)
log. Carb. corr. = log. Carb. — 0.00598 für C = 76.488 (Berz.)

ausgeführt werden.

	Marsson.		Sthamer.
Kohlenstoff	73.20	73.45	73.40
Wasserstoff	11.71	11.55	11.36
Sauerstoff	15.09	15.00	15.24
	100.00	100.00	100.00.

Das Mittel aus denselben stimmt vollkommen mit der Zusammensetzung eines Trilaurylglycerins überein:

	Mittel.	$C^3H^5(O.C^{12}H^{23}O)^3$.
Kohlenstoff	73.35	73.35
Wasserstoff	11.54	11.60
Sauerstoff	15.11	15.05
	100.00	100.00.

Das Laurostearin ist also ein dreisäueriges Glycerinderivat. Die Rectification der Formel dieser Verbindung hat insofern ein gewisses Interesse, als hiermit die einzige scheinbar vorhanden gewesene Ausnahme verschwindet und wir nun bestimmt behaupten können, dass sämmtliche bis jetzt analysirten natürlich vorkommende Glycerinfette als normale (dreisäuerige) Glycerinäther zu betrachten sind. Diese Thatsache steht in physiologischer Hinsicht wohl mit der anderen in Beziehung, dass dem Organismus beständig ein Ueberschuss an Fettsäuren zu Gebote steht. Man hat in der That freie Fettsäuren in demselben aufgefunden, aber bis heute noch kein unverbundenes Glycerin.

---

233. C. Graebe: Ueber Chrysochinon.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im vergangenen Jahre theilte ich mit, dass das Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk eine ähnliche Zersetzung erleidet wie Phenanthrachinon, und dass die Analyse des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs zur Formel $C_{16}H_{12}$ führt. Anfangs durch Mangel an Material, dann durch verschiedene Umstände verhindert, habe ich die Untersuchung noch nicht zum Abschluss bringen können, und wird dazu noch einige Zeit erforderlich sein, da die Arbeit eine mühsame geworden ist. Gegen meinen Wunsch sehe ich mich vorher zu einer zweiten Notiz über obigen Kohlenwasserstoff veranlasst, da sonst in Folge der Abhandlung von Ernst Schmidt[1]) über Anthracen und Chrysen es leicht den Anschein haben könnte, dass ich auf die weitere Untersuchung desselben verzichte.

[1]) Diese Berichte VI, 66.

Bei meinen Versuchen, Chrysochinon durch Erhitzen mit Natronkalk in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, war die Schwierigkeit zu überwinden, dass neben dem Hauptprodukt, dem Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, noch ein höher schmelzender (ungefähr bei 200 bis 204°) auftrat, der die Reindarstellung des ersteren erschwert und die Vermuthung nahe legte, dass der bisher als Chrysen beschriebene Kohlenwasserstoff aus zwei isomeren oder in Betreff der Zusammensetzung nahe stehenden Bestandtheilen gebildet werde. Ich habe bisher aber auch bei sorgfältigst gereinigtem farblosem Chrysen vom Schmelzpunkte 248—250° beide Kohlenwasserstoffe erhalten, was mehr dafür spricht, dass der hochsiedende Kohlenwasserstoff ein Nebenprodukt ist. Doch muss ich die Frage noch offen lassen, da ich die Formel noch nicht endgültig feststellen konnte; sie stimmt besser auf $C_{17}H_{13}$ als auf $C_{16}H_{12}$. Die Pikrinsäureverbindung ist schwer rein zu erhalten und enthielt stets zwei Moleküle Pikrinsäure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff. Die Vermuthung, dass der hohe Schmelzpunkt von einer Beimengung von Chrysen herrühre, welches sich aus Chrysochinon zurückgebildet habe, hat sich nicht bestätigt. Es gelang mir niemals, Chrysen zu isoliren oder es mit Hülfe des Chinons nachzuweisen.

Ich habe zu den Versuchen Chrysochinon benutzt, welches durch Ueberführung in Chrysohydrochinon oder in die Verbindung mit schwefligsaurem Natron vollständig von Chrysen befreit war.

Das Hauptprodukt bestand wie erwähnt aus dem Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zur Formel, $C_{16}H_{12}$, führt. Derselbe schmilzt bei 104—105°, löst sich leicht in siedendem, etwas weniger, doch ziemlich reichlich in kaltem Alkohol und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Dass obige Formel nicht nur der procentischen Zusammensetzung entspricht, sondern in der That die richtige Molekulargrösse ausdrückt, habe ich durch Dampfdichtebestimmungen im Schwefeldampf festgestellt. Dieselbe verlangt die Dichte 7.07, während die Beobachtungen 7.26 u 7.35 ergeben, also etwas zu hoch, wie es ausnahmslos bei meinen Dampfdichtebestimmungen organischer Körper im Schwefeldampf der Fall war.

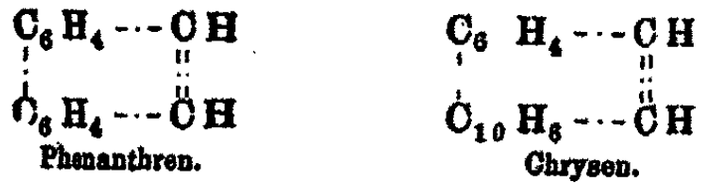
Es verläuft also die Reaction beim Chrysochinon wie beim Phenanthrenchinon:

$$\underset{\text{Phenanthrenchinon.}}{C_{14}H_8O_2} + 4\,NaOH = \underset{\text{Diphenyl.}}{C_{12}H_{10}} + 2\,CO_3Na_2 + 2\,H$$

$$\underset{\text{Chrysochinon.}}{C_{18}H_{10}O_2} + 4\,NaOH = C_{16}H_{12} + 2\,CO_3Na_2 + 2\,H$$

Versuche, die Constitution des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{16}$ zu ermitteln, haben bisher noch nicht das gewünschte Resultat erreicht;

ich verschiebe deshalb die Mittheilung derselben, bis sie gründlicher durchgearbeitet sind. Ich verzichte auch vorläufig darauf, demselben einen Namen zu geben, da sich hoffentlich ein Name aus der Constitution herleiten lässt. Vielleicht bestätigt sich die Vermuthung, dass er als Phenylnaphtalin zu betrachten ist. In diesem Falle würde dem Chrysen wohl eine dem Phenanthren analoge Constitution zukommen, indem es sich von dem Phenylnaphtalin so herleitet wie dieses vom Diphenyl.



Phenanthren. Chrysen.

Die Vermuthung findet eine Stütze in dem Verhalten der Chinone. Das Chrysochinon entspricht vollständig dem Phenanthrenchinon und nicht dem Anthrachinon.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es farblose in Wasser lösliche Verbindungen. Die Bildung erfolgt nicht ganz so leicht wie beim Phenanthrenchinon. Behandelt man getrocknetes Chrysochinon mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron, so löst es sich nur äusserst schwierig, übergiesst man es aber vorher mit Alkohol, so geht es vollständig bei gelindem Erwärmen in Lösung. Die aus der concentrirten Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden beim Auswaschen mit Wasser in der Art zersetzt, dass wieder Chrysochinon frei wird. In einer Lösung, die saures schwefligsaures Salz im Ueberschuss enthält, ist sie beständig. Vermuthlich hat sie, analog der Phenanthrenchinonverbindung sowie der Thiochronsäure, die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}\begin{cases}OH\\O.SO_3Na.\end{cases}$ Stärkere Säuren fällen das Chrysochinon in Form mikroskopischer gelbrother Nadeln. Wie beim Phenanthrenchinon eignet sich diese Verbindung sehr gut zum Trennen des Chrysochinons von unverändertem Chrysen. Ihre Anwendung ist hierzu viel geeigneter als die Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge, die ich anfangs benutzte, ehe ich fand, dass ein Zusatz von Alkohol obige Verbindung leicht darstellbar macht. Das Anthrachinon wird auch bei Gegenwart von Alkohol nicht durch saure schwefligsaure Salze gelöst.

Die Analogie mit Phenanthrenchinon zeigt sich ferner in Bezug auf das Verhalten gegen schweflige Säure. Das Chrysochinon wird durch dieselbe zu farblosen Nadeln von Chrysohydrochinon reducirt, wenn man es mit wässeriger schwefliger Säure auf 100° erhitzt. Alkoholische schweflige Säure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte, aber dann weniger leicht. Anthrachinon wird selbst beim Erhitzen über 200° durch dieses Reagenz nicht verändert.

Von wässerigem Ammoniak wird Chrysochinon beim Erhitzen in

einem zugeschmolzenen Rohr auf 180° angegriffen und in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Es verhält sich auch in dieser Beziehung wie Phenanthrenchinon, welches, wie ich aus einer angefangenen Untersuchung mittheile, durch wässeriges und alkoholisches Ammoniak in stickstoffhaltige Derivate übergeführt wird. Bisher habe ich zwei derselben rein isolirt, die Analysen führen zu den Formeln

$$C_{14}H_{11}O_2N_2 \left(C_{14}H_7\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\NH_2\end{matrix}\right. ?\right) \text{ und } C_{28}H_{16}N_2$$

Anthrachinon zeigt auch in dieser Beziehung seine grosse Beständigkeit.

Nach diesen Beobachtungen ist es wohl zweifellos, dass Chrysochinon mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon [1]) in eine Klasse von Verbindungen gehört. Vom Anthrachinon dagegen wird es mir in Folge des Studiums obiger Chinone immer wahrscheinlicher, dass er nicht in so naher Beziehung zu denselben steht und dass dasselbe, entsprechend der von Zincke ausgesprochenen und später von Fittig vertretenen Ansicht, als Doppelketon zu betrachten sei. In Betreff der übrigen Chinone scheint mir dagegen die Formel, der ich in meiner Arbeit über die Chinongruppe den Vorzug gab, immer noch diejenige zu sein, welche dem Verhalten am besten Rechnung trägt. Diese Anschauung wurde schon auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung sowohl von Wislicenus wie von mir gelegentlich einer Debatte über Chinone vertreten.

Zu dieser vorläufigen Mittheilung von noch nicht ganz abgeschlossenen Versuchen hat mich, wie erwähnt, die Arbeit von Ernst Schmidt veranlasst. Dass durch die Wiederholung meiner Versuche auch von anderer Seite die Formel, $C_{16}H_{12}$, eine Bestätigung erhalten hat, kann ich nur als erwünscht bezeichnen. Die Form in welcher Schmidt seine Versuche mittheilt, glaube ich aber mit Recht als auffallend hinstellen zu dürfen. Wer Schmidt's Abhandlung liest, ohne meine Publication zu vergleichen, muss zur Ansicht gelangen, Schmidt sei selbstständig darauf gekommen, das Verhalten von Chrysochinon zu Natronkalk zu studiren und er habe sowohl zuerst die Formel $C_{16}H_{12}$ festgestellt, wie die Bedeutung dieses Kohlenwasserstoffs für die Erforschung der Chrysenconstitution erkannt, während ich ihn nur unter analogen Bedingungen beobachtet hätte. Ich würde diese Bemerkung unterdrückt haben, wenn nicht der ganze Abschnitt über Chrysen in Schmidt's Arbeit denselben Charakter trüge. Derselbe ist, wie ein Vergleich der Abhandlungen für Jeden ergeben wird, wesentlich nur eine Wiederholung von Liebermann's Untersuchung mit

[1]) Auch Pyrenchinon verbindet sich mit sauren schwefligsauren Salzen. Ich habe dieses Chinon wegen Mangel an Material noch nicht genauer in obiger Richtung untersuchen können.

einigen Variationen und wenigen Ergänzungen. So zweckmässig es auch ist, dass frühere Arbeiten bestätigt werden, so wenig scheint mir für eine derartige Abhandlung das Gewand zu passen, in welches Schmidt den Abschnitt über Chrysen gekleidet hat.

Universitätslaboratorium Königsberg i. Pr.

---

234. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Nitrolsäuren und ihre Isomeren.

(Zwölfte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einem der Gesellschaft vor Kurzem vorgelegten Aufsatze haben wir die Propylnitrolsäure beschrieben und gezeigt, dass dieselbe sowohl in Eigenschaften als allen characteristischen Reactionen (Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelsäure und gegen Wärme) der Aethylnitrolsäure vollkommen analog ist. Diese Analogie der beiden Homologen hat sich uns jetzt auch in sehr augenfälliger Weise durch die allmählige freiwillige Zersetzung der Propylnitrolsäure gezeigt.

Spontane Zersetzung der Propylnitrolsäure.

Früher wurde mitgetheilt, dass die Aethylnitrolsäure, wie beim Erwärmen momentan, so beim längeren Aufbewahren allmälig, vollkommen zerfalle, unter Bildung von Essigsäure, Stickstoff und salpetrigen Dämpfen. Wir haben genau das analoge Verhalten auch bei der Propylnitrolsäure beobachtet. Ungefähr 1 Gr. reine, schön krystallisirte und trockene Propylnitrolsäure wurde in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Ein ähnliches Röhrchen wurde, mit Aethylnitrolsäure beschickt, zugeschmolzen und beide Präparate neben einander stehen gelassen. Nachdem beide sich circa 4 Wochen völlig unverändert gehalten, begann fast gleichzeitig in beiden Röhren die Bildung rother Dämpfe. Nach 4—5 Tagen waren beide Röhreninhalte in tief grüne Flüssigkeiten verwandelt und die Spitzen der Röhren, in eine Flamme gehalten, öffneten sich unter enormem Drucke. Da für die Aethylnitrolsäure als Produkte dieser Zersetzung schon früher Essigsäure, Stickstoff und Untersalpetersäure nachgewiesen waren, so war bei der Propylnitrolsäure die Bildung von Propionsäure zu erwarten. In der That war der Röhreninhalt eine stark saure Flüssigkeit, in Wasser löslich und von stechendsaurem Geruche. (Genau wie der aus der Aethylnitrolsäure erhaltene Eisessig scheidet auch die hier erhaltene Propionsäure beim Vermischen mit Wasser eine kaum wägbare Menge weisser Flocken ab.) Um die Propionsäure zu

characterisiren ward sie mit Wasser vermischt, zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit ein Paar Tropfen verdünnter Chamäleonlösung versetzt und mit dem Wasser überdestillirt; das Destillat wurde in Silbersalz umgewandelt und dies nach dem Umkrystallisiren aus Wasser analysirt.

	Berechnet für propionsaures Silber.	Gefunden.
Ag	59.67	59.74.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei diesen, wie der hohe Druck in den Röhren zeigt, mit bedeutender Auslösung von lebendiger Kraft verbundenen Zersetzungen das Licht eine Rolle spielt, zumal die Nitrolsäuren, wie schon mitgetheilt, eine bläuliche Fluorescenz zeigen.

Wir dürfen hier nicht unerwähnt lassen, dass unter gewissen Umständen die Nitrolsäuren eine grössere Haltbarkeit zeigen, und zwar sonderbarerweise dann, wenn poröse Körper zugegen sind, die die anfänglich gebildeten Zersetzungsprodukte aufsaugen können. So bewahren wir einige Präparate von Aethylnitrolsäuren schon seit 6 Monaten in Röhren auf, die nur durch blosse oder mit Fliesspapier umgebene Korke verschlossen sind; die ursprünglich prachtvoll glänzenden Krystalle haben zwar Glanz und Durchsichtigkeit verloren und besitzen deutlichen Geruch nach Essigsäure und Stickstoffoxyden, sind aber doch der Hauptmasse nach unverändert geblieben.

Produkt aus Pseudonitropropan und salpetriger Säure.

Wir haben in unserem vorigen Aufsatze mitgetheilt, dass die salpetrige Säure auf Pseudonitropropan lebhaft reagirt und ein Produkt liefert, welches in allen Eigenschaften sich von den Nitrolsäuren total verschieden verhält. Wir vermutheteten in ihm einen isomeren, von der Propylnitrolsäure aber in seiner Constitution abweichenden Körper Die Analyse und die weiteren Beobachtungen über diesen Körper haben unsere Vermuthung bestätigt.

Zur Untersuchung waren vor Allem grössere Mengen von Pseudonitropropan darzustellen, was nicht ganz ohne Mühe und Zeitverlust gelingt, da nämlich die Ausbeute bei der Darstellung desselben auffälligerweise sehr viel geringer ist, als bei normalem Nitropropan oder Nitroäthan. 600 Gr. Pseudopropyljodür (nach der vortrefflichen Vorschrift von Markownikoff bereitet) gaben uns, mit der gleichen Menge Silbernitrit behandelt, nur 152 Gr. (statt der berechneten 312 Gr.) Rohprodukt, das aus etwa gleichen Mengen Salpetrigsäurepseudopropyläther und Pseudonitropropan bestand Durch Fractioniren wurden beide Körper getrennt und hierbei die erhaltenen Mittelfractionen dadurch verwerthet, dass wir durch Fällung mit alkoholischer Natron-

lauge daraus das Pseudonitropropan als Natriumsalz gewannen und dies Salz hernach direct für die weiteren Versuche verwandten[1]).

Zur Darstellung des neuen Körpers, den wir vorläufig, um seine Isomerie mit der Propylnitrolsäure und zugleich den Mangel saurer Eigenschaften auszudrücken, als „Propyl-Pseudonitrol bezeichnen wollen, löst man Pseudonitropropan in einem Stöpselgefäss in concentrirter wässriger Kalilauge (wobei starke Erwärmung statt hat), fügt etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu und lässt allmählig und unter Abkühlung verdünnte Schwefelsäure zufliessen. Die Flüssigkeit, welche nun sogleich schön dunkelblau wird, scheidet die Verbindung an der Oberfläche zunächst als halbfeste, wohl durch absorbirte Stickstoffoxyde tief blau gefärbte Masse ab; nachdem man vollständig angesäuert und noch Wasser zur Lösung des schwefelsauren Kaliums zugegeben, schüttelt man kräftig um, wobei die halbfeste Masse zu festen, nur noch schwach bläulich gefärbten Flocken wird; die letzte Spur von Färbung entfernt man durch Uebersättigen mit Kali und abermaliges Umschütteln. So erhält man die Verbindung als schneeweisses, krystallinisches Pulver, das sich zwischen den Fingern sandig anfühlt. Filtrirt, gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, ist es sogleich chemisch rein; Umkrystallisiren ändert seinen Schmelzpunkt nicht mehr und kann nur dazu dienen, es in Gestalt schöner glänzender Krystalle zu erhalten. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_3H_6N_2O_3$.		Gefunden.
C	30.51	30.42
H	5.08	5.31
N	23.73	23.66
O	40.68	—

Wenn wir auch über die Constitution dieses Körpers bis jetzt noch keine Ansicht äussern können, so steht hiernach doch seine Isomerie mit der Propylnitrolsäure fest; derselbe entsteht nach der nämlichen empirischen Gleichung wie jene:

$$C_3H_7NO_2 + HNO_2 = H_2O + C_3H_6N_2O_3.$$

Die Ausbeute beträgt 70 pCt. des angewandten Pseudonitropropans, wenn man dieses rein anwendet; viel geringer ist sie aber bei der Verarbeitung des aus den Mittelfractionen durch alkoholisches Natron gefällten Natriumsalzes, da dieses sich nämlich für sich sehr rasch zersetzt. Schüttelt man gar aus den Mittelfractionen den Nitrokörper durch wässrige Kalilauge aus und behandelt diese Lösung mit Kaliumnitrit, so ist das Produkt sowohl qualitativ als quantitativ

[1]) Aus den alkoholischen Laugen, von denen das Natriumsalz mit der Pumpe abfiltrirt ist, scheidet Wasser den Salpetrigäther frei vom Nitrokörper ab. Den Siedepunkt des Aetners fanden wir, in Uebereinstimmung mit Silva, der ihn zuerst darstellte, bei ca. 44° C.

höchst unbefriedigend. Eine sorgfältige Fraktionirung des anzuwendenden Nitrokörpers ist daher unerlässlich.

Das Pseudonitrol ist durch sehr hervorstechende Eigenschaften characterisirt. In Wasser und Alkalilauge unlöslich; wird es, wie schon mitgetheilt, von erwärmtem Alkohol (kalter Alkohol löst nur wenig) oder Chloroform zu prachtvoll blauen Lösungen aufgenommen; die concentrirte alkoholische Lösung gleicht einer ammoniakalischen Kupferlösung; beim freiwilligen Verdunsten scheidet sie den Körper in blendend weissen glänzenden Krystallen ab; doch verflüchtigt hierbei sich stets ein grosser Theil der Substanz mit den Alkoholdämpfen. Aether löst nur Spuren, doch ebenfalls mit blauen Farben. Die Verbindung besitzt einen stechenden, die Augen reizenden Geruch. In Capillarröhrchen erhitzt, bläut sie sich bei 73° und schmilzt bei 76°. zu einer tief blauen Flüssigkeit, die nur bei raschem Erkalten wieder erstarrt, bei längerem Erwärmen aber unter lebhafter Gasentwickelung sich in ein hellgrünes, nicht mehr erstarrendes Oel verwandelt. Der Schmelzpunkt 76° wurde bei verschiedenen, direct erhaltenen oder aus Alkohol umkrystallisirten Präparaten constant gefunden.

Lassen schon die äusseren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse den Körper von der in Wasser, Alkohol, Aether äusserst löslichen, in Alkalien sich zu rothen Salzen lösenden Propylnitrolsäure in jeder Beziehung total abweichend erscheinen, so zeigt sich ein gleicher Unterschied in den meisten chemischen Reactionen.

Während die Nitrolsäuren, mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, heftig und unter Aufkochen zersetzt werden, wirkt das Amalgam auf das im Wasser vertheilte Pseudonitrol weder in alkalischer, noch saurer Lösung ein; dagegen wird die blaue alkoholische Lösung bei gelindem Erwärmen mit Natriumamalgam allmälig entfärbt unter Abscheidung eines weissen flockigen Natronsalzes und Abspaltung von salpetrigsaurem Salz.

Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung; bei gelindem Erwärmen findet reichliche Entbindung eines die Flamme erlöschenden Gases statt (Nitrolsäuren geben reines Stickoxydul).

Beim Kochen mit Wasser tritt anfänglich Blaufärbung ein, dann destillirt die Substanz leicht mit den Wasserdämpfen über. Hierbei wird ein Theil unter Abgabe rother Dämpfe zersetzt.

Wässrige Alkalien sind in der Kälte völlig wirkungslos. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung zunächst wieder unter Blaufärbung, entwickelt darauf unter Aufschäumen Ströme von Stickstoff und wird zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die reichlich salpetrigsaures Salz enthält.

Wir hoffen, dass es uns gelingen wird, durch genaues Verfolgen dieser verschiedenen und sehr characteristischen Umsetzungen über die Constitution der Verbindung Aufklärung zu erhalten. Wir be-

schäftigen uns ferner mit der Darstellung homologer Pseudonitrole, die wir aus höheren secundären Nitrokörpern zu erhalten hoffen.

Zürich, den 5. Juni 1874.

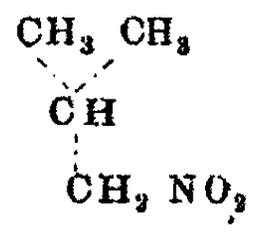
---

235. Eugen Demole: Zur Constitution des Nitrobutans.

Dreizehnte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.

(Eingegangen am 11. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem habe ich das durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodisobutyl entstehende Nitrobutan beschrieben. Es schien wichtig zu prüfen, ob dieser Körper noch ein Isobutylderivat sei, also die Constitution



besitze, oder ob, ähnlich wie bei den bekannten Versuchen Linnemanns, eine Isomerisirung des Alkoholradicals stattgefunden habe. Diese Aufgabe konnte als gelöst betrachtet werden, wenn der Körper sich als ein primärer Nitrokörper erwies und wenn er sich zudem in Isobuttersäure überführen liess. Hr. Prof. V. Meyer hat in Gemeinschaft mit den HH. Locher und Tscherniak gezeigt, dass primäre Nitrokörper gewisse, durch die Anwesenheit der Gruppe CH_2NO_2 bedingte Derivate liefern. So ist die Bildung einer Nitrolsäure für primäre Nitrokörper charakteristisch. In der That geben Nitronäthan — Methan — Propan leicht die so leicht erkennbaren Nitrolsäuren, während Pseudo-Nitropropan eine solche nicht erzeugt. Das Nitrobutan verhält sich gegen salpetrige Säure genau wie die kohlenstoffärmeren primären Nitrokörper. In Kalilauge gelöst und mit Kaliumnitritlösung versetzt giebt es auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort die für die Bildung der Nitrolsäuren charakteristische blutrothe Färbung, die bei weiterem Säurezusatz verschwindet. Der hierbei gebildete Körper wurde der sauren Flüssigkeit durch Aether entzogen und dieser verdunstet. Die Butylnitrolsäure krystallisirt indessen nicht, wie ihre niedrigeren Homologen, sondern hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als Syrup. Etwa beigemengtes Nitrobutan konnte leicht durch längeres Stehenlassen über Schwefelsäure entfernt werden, wobei die nicht flüchtige Nitrolsäure zurückbleibt. Ich hatte mich nämlich durch einen Versuch überzeugt, dass das Nitrobutan, obwohl erst bei 137—140 siedend, doch bei gewöhnlicher Temperatur so flüchtig ist, dass es beim Stehen über Schwefelsäure von dieser mit grosser Geschwindigkeit vollständig absorbirt wird.

Einen Körper von der Zersetzbarkeit einer Nitrolsäure, wenn er, wie in diesem Falle, nicht krystallisirt, zu reinigen, dürfte kaum möglich sein. Ich verzichtete daher auf eine Analyse der Butylnitrolsäure, und begnügte mich, sie an den charakteristischen Reactionen der Nitrolsäuren als solche zu erkennen. In der That zeigte sie die erwarteten Reactionen; mit Alkalien färbte sie sich sofort orangeroth, die Lösung ward durch Säure wieder entfärbt. Die in möglichst wenig Ammoniak gelöste Nitrolsäure gab mit Silbernitrat einen orangefarbenen, sich rasch unter Bildung von Nitrit zersetzenden Niederschlag. Hr. V. Meyer hat ferner gezeigt, dass die Nitrolsäuren mit Schwefelsäure in Stickoxydul und die Fettsäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt zerfallen. Wenn die vorliegende Verbindung, wie ich annahm, Isobutylnitrolsäure enthält, so musste also daraus Isobuttersäure entstehen. In der That wirkt die Substanz auf concentrirte Schwefelsäure unter stürmischer Gasentwickelung sehr heftig ein. Die erhaltene Lösung, mit viel Wasser verdünnt und destillirt, gab Isobuttersäure. Das wässrige Destillat ward mit Calcium carbonat neutralisirt und daraus durch Filtriren und Eindampfen ein Kalksalz erhalten, das in Prismen krystallisirte, und sich viel leichter in heissem als kaltem Wasser löste (also jedenfalls keine normale Buttersäure enthielt). Mit Silbernitrat gefällt, gab seine Lösung ein gut krystallisirendes Silbersalz, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ergab:

	Ber. für isobuttersaures Silber.	Gefunden.
Ag	55.38	54.68.

Bromnitrobutan.

Die HH. V. Meyer und Tscherniak haben gezeigt, dass die primären Nitrokohlenwasserstoffe, beim Behandeln ihrer Kaliumsalze mit 1 Mol. Brom, ein Gemenge von Nitrokohlenwasserstoff und von Mono- und Dibromderivat desselben abscheiden, während ein secundärer Nitrokörper, wie Pseudonitropopan, hierbei sogleich ein reines und zwar neutrales Monobromderivat giebt. Der Versuch belehrte mich, dass auch in dieser Beziehung das Nitrobutan sich vollkommen den primären Nitrokörpern anschliesst.

Nitrobutan ward in der äquivalenten Menge Kali gelöst und unter Abkühlen 1 Mol. Brom allmählich zugefügt. Es schied sich ein schweres Oel von stechendem Geruche ab, das, nach dem Waschen und Trocknen, ganz inconstant von 135 — 190° siedete. Durch oftmaliges Fractioniren wurde daraus eine gewisse Menge Nitrobutans, eine höher siedende bromhaltige Mittelfraction und eine Fraction von 170—190° siedend abgeschieden. Die Erscheinungen sind also genau dieselben wie beim Nitroäthan und primären Nitropropan. Die brom-

haltige Mittelfraction löste sich grösstentheils leicht und unter Erwärmung in Kalilauge, während Nitrobutan darin sich nur langsam löst. Auf die Reindarstellung des offenbar darin enthaltenen Monobromnitrobutans, welche nur durch oftmalige Fractionirung möglich gewesen wäre, musste ich, da mir nur noch eine bescheidene Menge zur Disposition stand, verzichten. Mit grosser Leichtigkeit aber gelingt die Isolirung des Dibromproduktes. Nach den früheren Untersuchungen von V. Meyer durfte ich voraussetzen, dass das Dibromid in Kali unlöslich sei. In der That, als ich die obere Fraction (170 bis 190) mit concentrirter Kalilauge schüttelte, gab sie nur wenig an das Alkali ab und das zurückbleibende Oel erwies sich als Dibromnitrobutan. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4H_7Br_2NO_2$.		Gefunden.
Br	61.30	61.26.

Das Dibromnitrobutan siedet bei 180 bis 185°; wie alle bisher bekannten gebromten Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe bildet es ein schweres, in Wasser unlösliches Oel, welches einen stechenden Geruch besitzt und dessen Dämpfe die Augen angreifen.

Durch die angeführten Versuche glaube ich das Nitrobutan als primären Nitrokörper charakterisirt zu haben. Die Bildung der Isobuttersäure zeigt ferner, dass das darin enthaltene Alkoholradical das des Gährungsbutylalkohols ist. Die oben aufgestellte Constitutionsformel desselben dürfte hiernach wohl als bewiesen anzusehen sein[1]).

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juni 1874.

---

236. H. Hübner: II. Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 11. Juni.)

1) Ueber Thihydrobenzoësäure, Dithiobenzoësäure und Bromthihydrobenzoësäure von Fr. Frerichs.

Von Hübner und Upmann[2]) ist früher die Thihydro- und Dithiobenzoësäure untersucht worden.

Diese Untersuchung bedurfte aber nach zwei Richtungen hin einer Wiederholung, da erstens der Ausgangspunkt zu jener Untersuchung nicht unzweifelhaft genug aus nur einer Sulfobenzoësäure bestand, und zweitens das Verhalten der untersuchten Thihydrobenzoësäure darauf hinwies, dass sie mit Dithiobenzoësäure verunreinigt sei.

---

[1]) In Folge eines Druckfehlers in meiner vorigen Abhandlung gewinnt es den Anschein, als habe ich den Siedepunkt des Jodbutyls zu 106—110 angegeben. Dies ist der des Jodbutylalkohols; das von mir verwandte Jodbutyl kochte bei 118—122°.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 291.

Upmann hat daher die Untersuchung wieder aufgenommen, indem er von dem ausgezeichnet, und deutlich einheitlich krystallisirenden sauren sulfibenzoësauren Natrium ausging, und genau nach dem früher angegebenen Verfahren die Thihydrobenzoësäure darstellte. Upmann erhielt erst auf diesem Wege die Thihydrobenzoësäure ganz rein in farblosen, der aus Wasser krystallisirten Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen.

Da es Upmann nicht mehr möglich war, diese Säuren zu analysiren und genau zu untersuchen, so habe ich diese Untersuchung übernommen.

(Meta?)-Thihydrobenzoësäure $C_6H_4.SH.COOH$.

Die in einem trockenen Strome von Kohlensäureanhydrid verflüchtigte Säure bildet farblose zarte Blättchen, die bei 146—147° schmelzen. Die trockene Säure ist an der Luft unzersetzt flüchtig. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die Verbrennung dieser Säure machte grosse Schwierigkeiten, auf die ich in einer ausführlichen Mittheilung zurückkommen will.

Die Salze der Säure wurden meist aus der Ammonsalzlösung durch doppelten Austausch gewonnen. Die Schwerlöslichkeit und die Farbe einiger Salze dieser Säure, und ferner der Umstand, dass der Schwefel in seinen Verbindungen sehr häufig das Metall stärker anzieht, als der Sauerstoff, machen es sehr wahrscheinlich, dass in den Salzen der Thihydrobenzoësäure das Metall sich zunächst stets mit dem Schwefel verbindet, daher diese Verbindungen das Ansehen von Benzolsulfohydratsalzen haben und demnach die allgemeine Formel besitzen müssen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\overset{I}{M}\\COOH,\end{matrix}\right.$ daneben kommt vor

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\overset{II}{M}OH\\COOH\end{matrix}\right. \quad \left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\overset{II}{M}Cl\\COOH\end{matrix}\right.?\right] \text{ und } C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\overset{I}{M}\\COO\overset{I}{M}.\end{matrix}\right.$$

1) Bariumsalz $(C_6H_4COOHS)_2Ba.2\frac{1}{2}H_2O$.[1]) Dieses Salz bildet einen fast weissen Niederschlag, der aus mikroskopischen Krystallen besteht.

2) Das Kupfersalz $C_6H_4SCu.OH.COOH$ bildet einen grünen Niederschlag der aus wohlausgebildeten mikroskopischen Krystallen besteht.

3) Das Silbersalz $(C_6H_4.COOHS)_2\overset{II}{A}g$ bildet einen citronengelben Niederschlag von gut ausgebildeten mikroskopischen Krystallen.

4) Das Bleisalz $C_6H_4COOH.S(PbOH).2H_2O$ oder

[1]) Da der Schwefel wenig Anziehung zum Barium zu haben scheint, so kommt diesem Salz vielleicht die Formel $(C_6H_4.SH.CO_2)_2Ba.2\frac{1}{2}H_2O$ zu.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} S \\ CO \end{matrix} \right\} Pb . 3H_2O,$$

kann unmittelbar aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung der Thihydrobenzoësäure durch essigsaures Blei als citrongelber krystallinischer Niederschlag gefällt werden. Diese Bildungsweise entspricht vollständig derjenigen der Bleisalze der Sulfhydratkohlenwasserstoffe.

5) Das Quecksilbersalz $(C_6H_4 . COOH . S)_2 \overset{II}{Hg}$ aus der freien Säure mit Quecksilberoxyd gebildet, scheidet sich aus der Lösung in haarfeinen, farblosen Nadeln ab.

(Meta?)-Dithiobenzoësäure $\begin{matrix} C_6H_4 COOHS \\ \vdots \\ C_6H_4 COOHS \end{matrix}$

Diese Säure ist bereits von Hübner und Upmann ganz rein dargestellt worden, es konnten daher fast alle schon bekannten Angaben über diese Säure bestätigt werden.

Ich will hier die Haupteigenschaften der Dithiobenzoësäure kurz anführen, um ihre Verschiedenheit von der Thihydrobenzoësäure zu zeigen.

Die Dithiobenzoësäure entsteht sehr leicht aus der Thihydrobenzoësäure, wenn diese in feuchtem Zustande an der Luft liegt, oder noch schneller, wenn die wässrige Lösung der letzten Säure mit Bromwasser behandelt wird.

$$\begin{matrix} C_6H_4 . COOH . SH \\ C_6H_4 . COOH . SH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_4 . COOH . S \\ \vdots \\ C_6H_4 . COOH . S \end{matrix} + H_2O.$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 . COOH . SH \\ C_6H_4 . COOH . SH \end{matrix} + 2Br = \begin{matrix} C_6H_4 . COOH . S \\ \vdots \\ C_6H_4 . COOH . S \end{matrix} + 2HBr.$$

Ferner, wie Griess[1]) fand, durch Zersetzung der Goldchloridverbindung der Diazobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff.

Diese Säure bildet einen in Wasser kaum, in Alkohol schwer löslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 242—244

Die Salze der Dithiobenzoësäure, durch Doppelumsetzung aus der Ammonsalzlösung gewonnen, erinnern durchaus nicht mehr an die Metallverbindungen, die aus den Benzolsulfhydraten herzustellen sind.

1) Das Bariumsalz $(C_6H_4SCOO)_2 Ba . 3H_2O$, nach langem Verweilen über Schwefelsäure $(C_6H_4SCOO)_2 Ba . 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

2) Das Kupfersalz $(C_6H_4 . S . COO[CuOH])_2 . 5H_2O$ bildet einen nicht krystallisirten, hellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 109, 102.

3) Das Bleisalz $(C_6H_4.S.COO)_2Pb.H_2O$ bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

4) Das Silbersalz $(C_6H_4.S.COO)_2\overset{II}{Ag}.3H_2O$ bildet einen in Wasser unlöslichen, gelblichweissen Niederschlag. Das Salz entsteht nicht aus der freien Säure und salpetersaurem Silber.

5) Das Quecksilbersalz konnte aus der freien Säure und Quecksilberoxyd nicht dargestellt werden. Die Ammonsalzlösung der Dithiobenzoësäure, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, giebt einen gelblich-weissen Niederschlag, welcher aus dem Quecksilbersalz, gemengt mit Quecksilberchlorür, zu bestehen scheint.

Metabrom-(ortho?)-thihydrobenzoësäure
$C_6H_3Br.SH.COOH$.

Diese Säure wurde aus dem flüssigen Bromsulfbenzoësäurechlorid durch die Einwirkung von Wasserstoff dargestellt.

Diese Verbindung bildet wie die Thihydrobenzoësäure zarte, farblose Krystallblätter, die ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser sind und sich durchaus nicht so leicht wie die Thihydrobenzoësäure in feuchtem Zustande durch den Sauerstoff der Luft umwandeln. Die Säure ist unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 192—194°.

Das Bleisalz $C_6H_3Br.COOH.SPbOH.2H_2O$
[od. $C_6H_3Br.COO.S.Pb.3H_2O$]
wurde aus dem Ammonsalze mit essigsaurem Blei dargestellt. Das Salz bildet einen citrongelben, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

---

2) Ueber Metabromtoluol von E. A. Grete.

Es wurde früher von mir gezeigt, dass das Metabromtoluol nur ein Metabromtoluol bildet [1]).

Ich habe damals angegeben, dass das Bariumsalz dieser Verbindung kein Krystallwasser enthalte, wiederholte Versuche mit grossen Mengen des Salzes zeigten aber, dass bei sehr starker Erhitzung ein Molekül Krystallwasser aus dem Salz entweicht.

Es kommt dem Salz daher folgende Zusammensetzung zu:

$$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba.H_2O.$$

Eine Anzahl anderer Salze muss noch dargestellt werden. Die Hauptsache der früheren Mittheilung kann aber vollständig bestätigt werden nämlich der Umstand, dass aus dem Metabromtoluol unter den eingehaltenen Verhältnissen nur ein Metabromsulfitoluol entsteht [2]).

---

[1]) Diese Ber. VI, 801.

[2]) Hiernach müssen die Angaben von Wroblevsky berichtigt werden, der auf bekannten Wegen augenscheinlich kein reines Meta- und Orthobromtoluol dargestellt hat, wie sich aus der Vergleichung seiner Abhandlung Ann. Chem. 168,

Zur weiteren Kennzeichnung des Metabromtoluols wurde durch einen vorläufigen und noch zu wiederholenden Versuch ein Metabromtoluidin dargestellt.

Da nur ein Metabromsulfitoluol aus Metabromtoluol und Schwefelsäure entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass sich auch nur ein Metabromnitrotoluol (und daraus ein Metabromamidotoluol), durch Einwirkung von Metabromtoluol auf Salpetersäure bildet.

Reines Metabromtoluol vom Siedepunkt 183.5° mit rauchender Salpetersäure behandelt, gab eine gegen —7° theilweise erstarrende Verbindung.

Die Krystalle abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 103—104°, scheinen aber keine Mononitroverbindung zu sein und scheinen auch keine mit Wasserdampf flüchtige Amidoverbindung zu geben. Das Gemisch der Nitroverbindungen gab ein mit Wasserdampf flüchtiges und flüssiges Metabromtoluidin.

Dies Metabromtoluidin bildet ein in Blättchen oder sechsseitigen Säulen krystallisirendes schwefelsaures Salz. Sein salpetersaures Salz krystallisirt in sechsseitigen Säulen und Tafeln. Das oxalsaure Salz in Nadeln. Das salzsaure Salz in sehr löslichen, salmiakähnlich verzweigten Nadeln.

Auch ein Metabromacettoluidin wurde dargestellt, das aus Wasser in farblosen, asbestartigen Nadeln krystallisirt, die bei 156° schmelzen.

---

3) Ueber α-Parachlorsulfitoluol und Nitro- und Amidoparachlortoluole von A. Engelbrecht.

In einer früheren Mittheilung haben Hübner und Majert die β-Parachlorsulfitoluol-Verbindungen beschrieben, die Untersuchung konnte aber damals nicht mit der nöthigen Sicherheit auf die α-Parachlorsulfitoluolverbindungen ausgedehnt werden.

Um die merkwürdige Uebereinstimmung dieser Verbindungen mit den entsprechenden Bromverbindungen, besonders im Krystallwassergehalt, auch in der genannten zweiten Reihe zu prüfen, wurden folgende Verbindungen dargestellt.

1) α-Parachlorsulfitoluol-Barium

$$(C_6 H_3 . CH_3 Cl. SO_2 O)_2 Ba . 7 H_2 O$$

Dies sehr lösliche Salz scheidet sich aus den Mutterlaugen des β-Parachlorsulfitoluol-Barium's zunächst in feinen Nadeln aus, die sich nach und nach in derbe gut ausgebildete Krystalle umwandeln. Diese derben Krystalle umkrystallisirt, gaben anscheinend vierseitige, derbe Säulen, die die angeführte Zusammensetzung zeigten.

---

147 und der Abhandlung Ann. Chem. 169, 1 schon jetzt ergiebt und noch weiter, durch die ausführliche Mittheilung der hier aufgeführten Versuche, ergeben wird.
H. H.

2) α-Parachlorsulfitoluol-Kupfer

$$(C_6 H_3 . CH_3 . Cl . SO_2 O)_2 Cu . 10 H_2 O.$$

Dies Salz bildet grosse hellblaue zusammengewachsene Prismen.

3) α-Parachlorsulfitoluol-Blei

$$(C_6 H_3 . CH_3 . Cl . SO_2 O)_2 Pb . 6 H_2 O.$$

Das Salz krystallisirt in derben oder langen dünnen durchsichtigen Nadeln.

Nitroparachlortoluole.

Wird das krystallisirte Parachlortoluol nitrirt, so entstehen zwei Nitroparachlortoluole. Die eine Nitroverbindung scheint bei + 8 bis + 9°, die zweite bei + 34 bis 35° zu schmelzen. Diese beiden Verbindungen sind aber in kleinen Mengen so schwer zu trennen, dass man nicht leicht die ganz reinen Nitroverbindungen darstellen kann und daher besonders nicht für den Schmelzpunkt der niedrig schmelzenden Verbindung einzustehen vermag.

Amidoparachlortoluole.

Merkwürdigerweise entsteht auch hier aus der niedriger schmelzenden Nitroverbindung eine höher schmelzende Base, als aus der höher schmelzenden Nitroverbindung, genau wie bei den entsprechenden Bromverbindungen.

α-Parachloramidotoluol vom Schmelzpunkt: 28°.

1) Schwefelsaures α-Parachloramidotoluol

$$(C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NH_2)_2 . H_2 SO_4.$$

Aus der Mutterlauge des nachfolgend beschriebenen β-Salzes scheidet sich diese Verbindung in kleinen zarten Nadeln ab.

2) Salzsaures Salz $C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NH_2 . H Cl$. Das Salz bildet derbe, platte Krystalle, die an der Luft beständig sind und sich sehr leicht in Wasser lösen.

3) Die Base $C_6 H_3 . Cl . CH_3 . NH_2$, aus dem salzsauren Salz abgeschieden, bildet zarte, farblose Krystallflocken, die in Wasser löslich sind, mit den ersten Wasserdämpfen bei 100° übergehen und bei 28—29° schmelzen.

4) α Parachloracetamidotoluol

$$C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NH . COCH_3$$

bildet gut ausgebildete Blättchen, die bei 139—140° schmelzen,

---

1) β-Parachloramidotoluol $C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NH_2$ bildet kleine farblose Blättchen, die bei 18° schmelzen. Es entsteht aus dem bei 34—35° schmelzenden Parachlornitrotoluol.

2) β-Schwefelsaures Salz $(C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NH_2)_2 H_2 SO_4$. Dies Salz krystallisirt schon aus verdünnten Lösungen in farblosen kleinen Blättern.

3) β-Salzsaures Salz $C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NH_2 . HCl$ bildet leichter als das schwefelsaure Salz lösliche, farblose Blätter.

4) Das β-Parachloracetamidotoluol

$$C_6 H_3 . CH_3 . Cl . (NH . CO . CH_3)$$

krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 130—131° schmelzen.

---

4) Zur Kenntniss des Lanthans und Didyms von Fr. Frerichs.

(Vorläufige Mittheilung.)

Zwei der Basen des Cerits, das Lanthan und Didym habe ich einer näheren Untersuchung unterworfen. Ich ging dabei von dem Gemenge der Oxyde dieser beiden Metalle aus, welches ich auf später zu beschreibende Weise aus dem Cerit gewann. Aus demselben schied ich die beiden Basen auf zwei verschiedenen Wegen ab.

Erster Weg. Lanthanoxyd und Didymoxyd verwandeln sich in Chlorgas gelinde erhitzt, unter Feuererscheinung in Oxychloride von den Formeln $La_3 O_2 Cl_2$ und $Di_3 O_2 Cl_2$. Diese beiden Verbindungen zeigen gegen Wasser verschiedenes Verhalten. Wie durch besondere Versuche nachgewiesen, wird das Lanthanoxychlorid beim Kochen mit Wasser nicht verändert, während das Didymoxychlorid auf dieselbe Weise behandelt in $DiCl_2 + 2Di(OH)_2$ übergeht. Ist aber in einer Lösung von Didymchlorid Lanthanoxychlorid vorhanden, so tritt eine Umsetzung folgender Art ein:

$$La_3 O_2 Cl_2 + 2DiCl_2 + 2H_2 O = 3LaCl_3 + 2Di(OH)_2$$

Dieses Verhalten der beiden Basen wurde nun in folgender Weise benutzt. Ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd würde im Chlorstrome erhitzt, und das so erhaltene Gemenge der Oxychloride mit Wasser übergossen an einen warmen Ort gestellt. Es verlief dabei die Reaction in der oben angedeuteten Weise. Je nach dem relativen Mengenverhältnisse der in dem Ausgangsprodukte vorhandenen Oxyde musste aber das Resultat ein verschiedenes sein. War so viel Lanthan vorhanden, dass auf sechs Aequivalente Didym mindestens drei Aequivalente Lanthan in Reaction treten konnten, so enthielt die Lösung nach mehrtägigen Digeriren nur Lanthanchlorid. Der Niederschlag bestand dann aus Didymoxydhydrat und Lanthanoxychlorid. War mehr Didym vorhanden, so wurde nur ein an Lanthan reicheres Präparat erhalten, welches dann, noch ein oder mehrmal derselben Operation unterworfen, ein reines Präparat lieferte.

Zweiter Weg. Dieses Verfahren setzt voraus, dass man den Gehalt des Oxydgemenges an Lanthan annähernd kennt. — Das Gemenge der beiden Oxyde wurde in Salpetersäure gelöst, und der Lösung so viel einer titrirten Schwefelsäure hinzugefügt, dass nicht alles Lanthan in schwefelsaures Salz übergeführt werden konnte Nach mehrtägigem Stehen hatte sich dann alle Schwefelsäure mit dem positiveren der beiden Metalle, mit dem Lanthan verbunden. Durch Abdampfen und gelindes Glühen wurde dann das salpetersaure Salz

zersetzt, und dadurch in Wasser unlöslich gemacht, während das schwefelsaure Salz mit Wasser ausgezogen werden konnte.

Dieselbe Methode, wenig abgeändert, führt zu reinen Didympräparaten. Setzt man nämlich zu der Lösung der salpetersauren Salze beider Basen so viel Schwefelsäure, dass alles vorhandene Lanthan, und noch ein Theil des Didyms in schwefelsaures Salz übergeführt werden kann, so erhält man nach dem Abdampfen und gelinden Glühen eine Masse, aus der durch Wasser alles schwefelsaure Salz, also alles Lanthan, und noch ein Theil des Didyms ausgezogen werden kann. Der Rückstand giebt in Schwefelsäure gelöst sogleich ein reines schwefelsaures Didym.

Um die Reinheit des so gewonnenen Lanthans und Didyms festzustellen, wurden folgende Verbindungen dargestellt und sorgfältig analysirt.

I. Lanthanverbindungen

1) Lanthanoxyd LaO mit allen seinen bekannten Eigenschaften. Ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt wurde nicht mit Sicherheit beobachtet.

2) Lanthanoxychlorid $La_3 O_2 Cl_2$ bisher nicht beobachtet; entsteht unter Feuererscheinung aus dem LaO beim Erhitzen im Chlorstrome auf 200°. Grauweisse Masse, die sich beim Kochen in Wasser nur spurenweise löst.

3) Schwefelsaures Lanthan $LaSO_4 + 3H_2O$. Farblose Krystalle von bekannter Zusammensetzung.

4) Phosphorsaures Lanthan $PO_4 HLa$. Gelatinöser Niederschlag.

II. Didymverbindungen.

1) Didymoxyd DiO. Mein Oxyd hatte die bekannten Eigenschaften.

2) Didymsesquioxyd $Di_2 O_3$ [im Gegensatz zu früheren Angaben $Di_{3.2} O_{3.3}$] [1]) durch sechstündiges Erhitzen des DiO (aus $Di(NO_3)_2$) in einer Athmosphäre von Sauerstoff im Porcellantiegel (nicht Platintiegel) erzeugt, bildet es eine braune Masse, die im Platintiegel stark geglüht Sauerstoffgas entwickelt.

3) Didymoxychorid $Di_3 O_2 Cl_2$ entsteht wie das $La_3 O_2 Cl_2$. Graues Pulver. Marignac erhielt durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von Didymchlorid ein Oxychlorid von der nicht ganz konstanten Zusammentzung $DiCl + 2DiO + 3HO$ $(O = 8)$ [2]).

4) Schwefelsaures Didym $DiSO_4 + 3H_2O$ bildet schöne

---

[1]) Hermann. Journ. pr. Chem. 82, 388.
[2]) Journ. pr. Chem. 59, 391.

Krystalle. Der von mir gefundene Wassergehalt stimmt mit den Beobachtungen Zschiesche's überein. Früheren Angaben nach hat das Salz folgenden Wassergehalt: $3DiSO_4 + 8H_2O$. Das Salz verliert über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers. Bei 200° gehen nur 2 Moleküle Wasser fort, das dritte Molekül kann erst über 250° vertrieben werden.

5) Salpetersaures Didym $Di(NO_3)_2$ schmilzt unzersetzt bei etwa 300° und bildet dann eine rosarothe Salzmasse.

Sämmtliche hier genannten Verbindungen wurden analysirt, und die Resultate der Analyse stimmen mit den berechneten Werthen aufs Genaueste überein. Die Analysen selbst werde ich nach Beendigung der Arbeit in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlichen.

---

5) Trennung des Bariums von Strontium, Calcium und Magnesium durch neutrales chromsaures Kalium von Fr. Frerichs.

Vor Kurzem hat H. Kämmerer [1]) das bekannte und oft benutzte verschiedene Verhalten der löslichen Barium-, Strontium- und Calciumverbindungen gegen neutrales chromsaures Kalium wiederum zur qualitativen Erkennung des Bariums neben Strontium und Calcium vorgeschlagen. Die Empfindlichkeit der Reaction veranlasste mich, den Versuch zu machen, ob nicht das Barium vom Strontium und Calcium auch quantitativ durch neutrales chromsaures Kalium getrennt werden könne. Die Ergebnisse dieses Versuches mögen hier mitgetheilt werden.

1. Trennung des Bariums vom Strontium.

Gut krystallisirtes salpetersaures Barium und Strontium wurden fein zerrieben im Trockenschranke 2—3 Stunden einer Temperatur von 80—90° ausgesetzt. Von den so getrockneten Salzen wurden kleine Mengen abgewogen, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Natrium und überschüssiger Essigsäure versetzt und soviel einer Lösung neutralen chromsauren Kaliums hinzugefügt, bis nach dem Absetzen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit gelb erschien. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filter über der Lampe geglüht und als kohlensaures Strontium gewogen.

Analyse I. 0.4066 Grm. $Ba(NO_3)_2$
0.4597 - $Sr(NO_3)_2$
0.8663 Grm.

gaben, auf die eben beschriebene Art behandelt, 0.3943 Grm. $BaCrO_4$, worin 0.2135 Grm. Ba, entsprechend einem Gehalt der ursprünglichen Substanz an Ba von 24.64 pCt.

---

[1]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chemie 12, 375.

Ferner wurden 0.3203 Grm. $SrCO_3$ gewonnen, entsprechend 0.1900 Grm. oder 21.93 pCt. an Sr.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.2134 = 24.68 pCt.	Ba = 0.2135 = 24.64 pCt.
Sr = 0.1901 = 21.94 -	Sr = 0.1900 = 21.93 -

II.[1]) 1.8410 Grm. $Ba(NO_3)_2$
0.9060 - $Sr(NO_3)_2$
2.7470 Grm.

gaben nach demselben Verfahren 1.7843 Grm. $BaCrO_4$, entsprechend 0.9662 Grm. Barium und 0.6315 Grm. $SrCO_3$, entsprechend 0.3746 Grm. Strontium.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.9663 = 35.17 pCt.	Ba = 0.9662 = 35.17 pCt.
Sr = 0.3748 = 13.64 -	Sr = 0.3746 = 13.63 -

2. Trennung des Bariums vom Calcium.

In ganz analoger Weise wie vom Strontium lässt sich das Barium vom Calcium trennen.

Analyse. 0.2231 Grm $Ba(NO_3)_2$
0.1582 - $CaCO_3$
0.3813 Grm.

gaben 0.2162 Grm. $BaCrO_4$ entsprechend 0.11707 Grm. Barium.

In der vom chromsauren Barium abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Calcium mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt. Nach anhaltendem Kochen wurde filtrirt, der Niederschlag von kohlensaurem Calcium mit Salzsäure aufgenommen und mit überschüssigem Ammon und oxalsaurem Ammon gefällt. (Eine directe Fällung des Calciums durch oxalsaures Ammon bei Gegenwart von chromsaurem Kalium gelang nicht.) Das so gewonnene oxalsaure Calcium wurde im Platintiegel geglüht und dann durch Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium übergeführt. Es wurden so 0.2137 Grm. $CaSO_4$ entsprechend 0.0626 Grm. Calcium erhalten.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.1175 = 30.75 pCt.	Ba = 0.11707 = 30.70 pCt.
Ca = 0.0626 = 16.60 -	Ca = 0.0626 = 16.42 -

3. Trennung des Bariums vom Magnesium.

Dass Barium auch bei Gegenwart von Magnesium durch neutrales chromsaures Kalium und Essigsäure quantitativ gefällt wird, beweist folgende Analyse:

[1]) Diese Analyse wurde von Hrn. Sennewald ausgeführt.

0.6566 Grm. $Ba(NO_3)_2$
2.00 $MgCl_2 + 6H_2O$
2.6566 Grm.

gaben 0.6333 Grm. $BaCrO_4$ entsprechend 0.3443 Grm. Barium.

Berechnet.	Gefunden.
Ba = 0.3447 = 12.37 pCt.	Ba = 0.3443 = 12.95 pCt.

237. A. Welkow: Aluminium-palladiumchlorür.

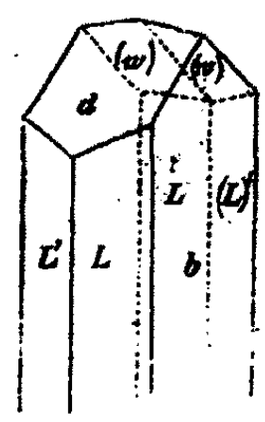
(Eingegangen am 11. Juni.)

Eine Lösung von Aluminium in Salzsäure, welcher eine genügende Menge Palladiumchlorür zugesetzt wurde; lieferte beim Eindampfen über Schwefelsäure tiefbraune, säulenförmige Krystalle. Hr. A. Schrauf hat auf mein Ansuchen die krystallographischen Beziehungen untersucht und die nachstehenden Resultate freundlichst übergeben.

Beobachtete Flächen: b (010) — L (120) — d (101) — w (322)
Parameter-Verhältniss: $a : b : c = 1 : 1.80 : 0.505$ — $\eta = 91^0$.
Krystallsystem: monoclin.

Gerechnete Normalwinkel:

$d(100) = 62^0\ 25'$	$b\,L = 42^0$
$L\,L' = 96^0$	$b(110) = 60^0\ 57$
$b(w) = 77^0\ 20'$	$L\,w = 56^0\ 32'$
$(L')(u) = 76^0\ 53'$	



Die Krystalle sind unvollkommen ausgebildet, wenn auch in der Richtung der Säule bis 1 Centimeter gross. Sie sind hygroskopisch, daher die Messungen nur auf 1^0 genau, und möglicherweise das Krystallsystem triclin. Eine optische Hauptschwingungsaxe ist nahe parallel der verticalen Kante des Prisma $L\,L$

Setzt man den Index von L statt 120, gleich 320, und ferner $a' : b' : c' = a : \frac{b}{3} : c$; so tritt eine Aehnlichkeit des Parameterverhältnisses dieser Substanz, mit dem vor Kurzem beschriebenen Aluminium-

platinchlorid auf. Diese Annahme erfordert jedoch für die vorliegende Aluminium-palladiumchlorür-Verbindung zu complicirte Indices.

Die Verbindung lässt sich in trockener Luft gut aufbewahren und zur Analyse verwenden. Die Bestimmung des Krystallwassers wurde im Verbrennungs-Rohre mit chromsaurem Blei vorgenommen:

Die Analyse gab folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} Al &= 5.83 \\ Pd &= 21.14 \\ Cl &= 35.82 \\ H_2O &= 36.94, \end{aligned}$$

woraus die Formel:

$$AlPdCl_5 + 10H_2O \text{ oder}$$
$$Al_2Cl_6 + 2PdCl_2 + 20H_2O$$

folgt; die procentische Zusammensetzung nach dieser Formel ist, berechnet:

Al_2	54.8	=	5.58
Pd_2	212	=	21.59
Cl_{10}	355	=	36.16
$20H_2O$	360	=	36.67
			100.00.

Das Aluminium-Palladiumchlorür ist im Wasser und Alkohol leicht auflöslich; auch im wasserfreien Aether zerfliesst es. Auf 140° erhitzt, giebt es nicht die gesammte Menge seines Krystallwassers ab; ein Versuch gab 29.74 pCt., welches 16 Molekülen entspricht. Die rückständige Menge kann erst bei einer höheren Temperatur ausgetrieben werden, wobei die ganze Verbindung zersetzt wird.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, 6. Juni 1874.

---

238. A. Welkow: Beryllium-palladiumchlorür.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Erhitzt man die concentrirte Lösung des Beryllium-palladiumchlorid, so entweicht Chlor und die Lösung enthält nun Berylliumpalladiumchlorür. Oder man bringt concentrirte Lösungen von Berylliumchlorid und Palladiumchlorür zusammen und lässt über Schwefelsäure eindampfen. In einigen Tagen schon bilden sich tiefbraune tafelförmige Krystalle in reichlicher Menge. Eine krystallographische Untersuchung war, der bedeutenden Hygroskopicität wegen, nicht möglich. Auch die Analyse musste einige Male scheitern, da die stufenförmig zusammengewachsenen Krystalle Mutterlauge

einschliessen. Nach mehrfacher Umkrystallisation erst erhielt ich für die Analyse geeignete Substanz. Die Bestimmung des Krystallwassers konnte durch Erhitzen im Luftbade bis zu constantem Gewichte ausgeführt werden.

Die Analyse führte auf folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} Be &= 2.24 \\ Pd &= 29.20 \\ Cl &= 38.54 \\ H_2O &= 29.99, \end{aligned}$$

woraus die Formel (Be = 9.4 angenommen):

$$BeCl_2 + PdCl_2 + 6H_2O$$

folgt. Die procentische Zusammensetzung ist nach der Formel berechnet:

Be	9.4	=	2.59
Pd	106	=	29.01
Cl_4	142	=	38.85
$6H_2O$	108	=	29.55
			100.00.

Das Beryllium-palladiumchlorür ist, wie schon erwähnt, hygroskopisch, mehrere Tage in trockener Luft aufbewahrt, verwittert es. Löst sich leicht im Wasser und Alkohol und zerfliesst im Aether.

Die ausgezeichnete Eigenschaft des Wismuthjodid und Antimonjodid, mit anderen Metalljodiden in Doppelverbindungen einzugehen, veranlasste mich, die Darstellung des Beryllium-wismuthjodid und Beryllium-antimonjodid einerseits und Aluminium-wismuthjodid und Aluminium-antimonjodid andererseits zu versuchen. Zu dem Zwecke habe ich Berylliumcarbonat in concentrirte Jodwasserstofflösung gebracht, die klare Lösung in zwei Theile getheilt, dem einen die äquivalente Menge Wismuthjodid, dem anderen Theile die äquivalente Menge Antimonjodid zugesetzt. Ferner wurde Aluminium in concentrirtem Jodwasserstoff gelöst und in gleicher Weise wie das Berylliumjodid behandelt. Alle die so erhaltenen Lösungen lieferten, über Schwefelsäure eingedampft, schon in wenigen Tagen schön ausgebildete Krystalle in ausgiebiger Menge. Leider ist wenn auch die Operation mit diesen Krystallen nicht unmöglich, doch immerhin der Werth ihrer chemischen und krystallographischen Untersuchung illusorisch. Sie sind so hygroskopisch, dass sie sichtlich zerfliessen; in trockener Luft aufbewahrt, verwittern sie in kurzer Zeit. Von der Mutterlauge kann man sie nicht ganz trennen, eine Umkrystallisation ist auch nicht möglich, da diese Verbindungen durch den geringsten Ueberschuss von Wasser Zersetzungen erleiden.

Bezüglich der Krystallform kann ich so viel constatiren, dass die Verbindungen des Beryllium einen von den analogen Verbindungen des Aluminium verschiedenen Habitus annehmen; die ersteren sind langgezogene Säulen, die letzteren bilden niedere Tafeln.

Die wahrscheinliche Zusammensetzung dieser Verbindungen liesse sich durch eine Formel ausdrücken, wenn nicht auf das Krystallwasser Rücksicht genommen werden müsste; dies kann jedoch nicht ausser Acht gelassen werden, da seine Rolle bei diesen vergleichenden Studien eine bedeutsame ist.

Doppelchloride des Beryllium mit Alkalimetallen konnte ich nicht erhalten. Aus den nach aequivalenten Mengen Natriumchlorid mit Berylliumchlorid — dann Kaliumchlorid mit Berylliumchlorid — vermischten Lösungen krystallisirten nur Natriumchlorid und Kaliumchlorid heraus.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, 6. Juni 1874.

---

239. C. Liebermann: Synthese der Anthrachinonsulfosäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Behr und van Dorp haben vor Kurzem mitgetheilt, dass die β-Benzoylbenzoesäure beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Anthrachinon übergeht. Ich habe seitdem eine noch einfachere Modification dieser Synthese gefunden, welche die Leichtigkeit zeigt, mit der die β-Benzoylbenzoesäure in Anthracenderivate übergeht.

Erhitzt man β-Benzoylbenzoesäure einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure, bis Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist sie in Anthrachinonsulfosäure verwandelt. Die Reaction verläuft nach den beiden Gleichungen:

$$C_{14}H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_8O_2 \text{ und}$$

$$C_{14}H_8O_2 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2 + 2H_2O.$$

Das aus dieser Säure dargestellte Alizarin zeigte die bekannten Eigenschaften.

Wenn auch die Alizarinfabrikation sich gewiss noch längere Zeit des Anthracens als Ausgangsmaterial bedienen wird, so dürfen die Techniker doch schon jetzt die Möglichkeit der synthetischen Darstellung des Alizarins auf anderen Wegen nicht aus den Augen verlieren. Eine solche Herstellung könnte z. B. ermöglicht werden, wenn es, was gar nicht undenkbar ist, gelingt, die Darstellungsmethoden des Benzylchlorids, des Benzyltoluols und der Benzoylbenzoesäure praktisch so weit auszuarbeiten, dass technisch genügende Ausbeuten erhalten werden.

---

240. C. Liebermann: Berichtigung.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In meiner Mittheilung[1]) über eine Reihe von Farbstoffen, welche aus den Phenolen durch salpetrige Schwefelsäure entstehen, habe ich von denselben angegeben, dass „die bisher daraufhin untersuchten Farbstoffe thierische Faser nicht anfärben und für die Färberei nicht geeignet zu sein scheinen."

Diese Angabe ist nur insofern richtig, als ein eigentliches Anfärben in wässrigen oder schwach alkalischen Bädern nicht stattfindet. Wendet man aber zur Lösung der Farbstoffe verdünnt alkoholische, schwach saure Lösungen an, oder versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Ueberschuss, so färben sie Seide zum Theil mit recht schönen Farben an. Der Phenol-, Kressol- und Resorcinfarbstoff geben Oliven- bis Chamoisfärbungen, der Orcinfarbstoff färbt schön rothorange, der Thymolfarbstoff violett.

Mein erster Irrthum dürfte um so verzeihlicher sein, als gleichzeitig in der wohlbekannten Spindler'schen Färberei mit dem Phenolfarbstoff unternommene Färbeversuche zu derselben Auffassung geführt hatten.

Berlin. Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

---

241. C. Schorlemmer und R. S. Dale: Ueber das Suberon.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Durch Destillation von Korksäure mit Kalk erhielt Boussingault eine bei 186° siedende Flüssigkeit, welche er Suberylwasserstoff nannte, weil sie durch Salpetersäure wieder zu Korksäure oxydirt wurde. Tilley wiederholte diese Versuche und fand, dass, wenn die aus Ricinusöl dargestellte Korksäure mit Kalk destillirt wird, ein dickes, braunes Oel übergeht, das einen angenehmen Geruch besitzt und ein Gemenge ist von dem sogenannten Suberylwasserstoff und einer kleinen Menge einer anderen Flüssigkeit, die Benzol zu sein scheine. Um beide zu trennen, erhitzte er das Rohprodukt bis der Siedepunkt auf 178° stieg und erhielt so einen Rückstand, welcher bei der Destillation die reine bei 176° siedende Verbindung lieferte, während eine schwarze, pechartige Masse zurückblieb. Die Analyse führte ihn ebenfalls zu der Formel $C_8H_{14}O$; aber dennoch glaubte er annehmen zu müssen, dass dieser Körper kein Suberylwasserstoff sei, da er bei der Oxydation, neben Korksäure, eine bedeutende Menge einer anderen, in feinen Nadeln krystallisirenden Säure erhielt.

---

[1]) Diese Ber. VII, S. 249.

Gerhardt machte später darauf aufmerksam, dass die Formel $C_8 H_{14} O$ nicht erkläre, wie das Suberon, wie er es nannte, aus Korksäure entstehe, und, dass anderseits die wahrscheinlichere Formel $C_7 H_{12} O$ die Rückbildung der Korksäure unerklärt lässt. Kekulé endlich nimmt an, dass das Suberon das wahre Aceton der Korksäure sei, und seine Bildung der des gewöhnlichen Acetons aus Essigsäure analog wäre:

$$2\,C_8 H_{14} O_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + C_{14} H_{24} O_2.$$

Diese Formel würde allerdings die Bildung von Korksäure neben einer niederen homologen Säure einfach erklären; aber dagegen spricht die Thatsache, dass dieser Körper die Dampfdichte 4.392 hat (Boussingault) und ferner erscheint sie unwahrscheinlich wegen des verhältnissmässig niedrigen Siedepunkt des Suberons. Ausserdem lässt sich die Bildung von zwei Säuren bei der Oxydation einfach dadurch erklären, dass die von diesen zwei Chemikern benutzte Korksäure ein Gemenge war, wie diess von Arrpe, der zuerst reine Korksäure darstellte, nachgewiesen worden ist.

Da wir im Besitz einer ziemlichen Menge reiner Korksäure waren, so haben wir eine neue Untersuchung über das Suberon angefangen und können vorläufig folgendes darüber mittheilen.

Das Rohprodukt besitzt die von Tilley angegebenen Eigenschaften; der flüssige, stets nur in geringer Menge vorhandene Kohlenwasserstoff ist, wie es zu erwarten war, Sexan. Aus dem Rückstand, der sich unter Zurücklassung einer theerartigen Masse verflüchtigt, lässt sich mit Leichtigkeit reines Suberon durch fractionirte Destillation abscheiden. Es hat die Molekularformel $C_7 H_{12} O$ und ist eine farblose, durchdringend wie Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, welche, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf ist, bei 179° bis 181° siedet.

Von starker Salpetersäure wird es beim gelinden Erhitzen heftig angegriffen und beim Erkalten krystallisirt eine Säure, welche die Zusammensetzung der Pimelinsäure $C_7 H_{12} O_4$ hat, in grossen durchsichtigen Blättern aus. Die reine Säure schmilzt constant bei 103° und bildet, wie unser Freund Dr. C. A. Burghardt uns mittheilt, rhombische Prismen von der Combination $\infty \overset{0}{P} \infty . \infty P \infty . 0P$.

Das Silbersalz $C_7 H_{10} Ag_2 O_4$ ist ein schwerer, weisser Niederschlag, der in kochendem Wasser nur wenig löslich ist und dem Licht ausgesetzt sich nicht schwärzt. Das Bariumsalz $C_7 H_{10} Ba O_4 + H_2O$ ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Besonders charakteristisch für unsere Säure ist das Calciumsalz $C_7 H_{10} Ca O_4$, welches reichlicher löslich in kaltem als in kochendem Wasser ist und sich daher beim Kochen der kalt gesättigten

Lösung als körnig flockiger Niederschlag ausscheidet, welcher sich beim Erkalten langsam aber vollständig wieder löst. Lässt man seine Lösung freiwillig verdunsten, so bleibt es als eine weisse leichte, krystallinische Masse zurück, welche anscheinend von Wasser nicht benetzt wird, sich aber in Berührung damit ziemlich rasch wieder löst.

Wie Arppe gezeigt hat, bildet sich bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure keine Pimelinsäure. Dagegen haben Hlasiwetz und Grabowsky eine Säure von dieser Zusammensetzung aus der Kamphersäure erhalten und Kachler hat dieselbe vor Kurzem näher untersucht. Dieselbe ist ganz bestimmt von unserer Säure verschieden; denn sie gehört dem triclinen System an, schmilzt erst bei 114° und bildet ein in Wasser unlösliches Calciumsalz, und ein leicht lösliches Bariumsalz, das sich beim freiwilligen Verdunsten als leichte, schaumartige Masse abscheidet.

Wir wollen daher die von uns erhaltene Säure vorläufig α-Pimelinsäure nennen; ihre Bildung aus Suberon ist genau analog der der Kamphersäure aus Kampher:

Suberon	$C_7 H_{12} O$	Kampher	$C_{10} H_{16} O$
α-Pimelinsäure	$C_7 H_{12} O_4$,	Kamphersäure	$C_{10} H_{16} O_4$

Die Constitution des Suberon muss daher der des Kamphers sehr ähnlich sein. Aus verschiedenen Gründen erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Korksäure eine normale Verbindung ist. Nimmt man diese Vermuthung als richtig an, so lässt sich die Bildung des Suberons, so wie seine Constitution und Umwandlung in α-Pimelinsäure durch folgende Formeln erklären:

$$1)\ \begin{array}{l} CH_2 - - CH_2 - - CH_2 - - CO.OH \\ CH_2 - - CH_2 - - CH_2 - - CO.OH \end{array}$$

$$= CO_2 + H_2O + \begin{array}{l} CH_2 \quad CH_2 - - CH_2 \\ CH_2 - - CH_2 - - CH_2 \end{array} CO$$

$$2)\ \begin{array}{l} CH_2 - - CH_2 - - CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 - - CH_2 - - CH_2 \end{array} CO + 3O$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 - - CH_2 - - CO.OH \\ \vdots \\ CH_2 - - CH_2 - - CH_2 - - CO.OH. \end{array}$$

242. v. Gorup-Besanez: Erklärung.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Mit Bezugnahme auf die Berichtigung von Hrn. Hofr. R. Wagner in der mir gestern zugegangenen No. 9 dieser Berichte, beeile ich mich, mein lebhaftes Bedauern darüber auszusprechen, dass mir seine Abhandlung über Peucedanin und Imperatorin in Bd. 62, S. 275 des Journ. f. pract. Chemie entgangen ist, und ich hierdurch zu Schlüssen gelangte, durch welche sich Hr. Hofr. Wagner mit Recht beschwert fühlen musste. Zu meiner Entschuldigung vermag ich anzuführen, dass ich in zu grossem Vertrauen auf die Zuverlässigkeit des Gmelin'schen grossen Handbuches und auf die vielfach bewährte Vollständigkeit der dort gegebenen literarischen Nachweise als selbstverständlich voraussetzte, dass Arbeiten, welche 5 Jahre vor dem Erscheinen des betreffenden Bandes des genannten Werkes (Bd. VI, 4. Aufl. 1859) publicirt wurden, namentlich wenn sie für die Frage der Identität des Peucedanins und Imperatorins so entscheidend sind, wie Wagner's Abhandlung, unter den literarischen Nachweisen aufgeführt sein würden. Leider aber sollte ich mich hierin täuschen. Es findet sich nämlich dort nur die vorläufige Mittheilung Wagner's in Bd. 61 des vorgenannten Journals citirt. Ganz das Gleiche gilt für meine Voraussetzung, dass Imperatorin nicht analysirt sei. Döbereiner's Analyse fehlt in Gmelin's Handbuch, obgleich sie gar schon 1838 veröffentlicht wurde ebenfalls gänzlich. In der Meinung, jedenfalls bis zum Jahre 1856 durch Gmelin gesichert zu sein, habe ich eine genaue Durchsicht der Journalliteratur erst vom Jahre 1857 vorgenommen, aber da nichts mehr auf Peucedanin oder Imperatorin Bezügliches finden können. Zur Sache selbst übergehend, kann nun nicht länger bezweifelt werden, dass Imperatorin und Ostruthin in der That verschieden und Bestandtheile der Meisterwurzel sind, welche verschiedenen Entwickelungsphasen der Pflanze angehören. Ueber Ostruthin, welches ich gegenwärtig in grösserem Maasstabe darstelle, hoffe ich bald weitere Mittheilung machen zu können.

Erlangen, 11. Juni 1874.

---

243. Adolf Baeyer und H. Caro: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminbasen war bisher Folgendes bekannt:

1) Die primären Basen der Fettgruppe liefern die entsprechenden Hydroxylderivate, die der aromatischen Diazokörper oder Abkömmlinge derselben;

2) die secundären Basen der Fettgruppe geben Nitrosoderivate, in denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff in Verbindung steht; von den secundären Basen der Benzolreihe hat Griess[1]) vor kurzem beim Aethylanilin die Bildung des entsprechenden Nitrosoäthylanilins kennen gelehrt;

3) die tertiären Basen der Fettreihe geben keine Verbindung, wenigstens üben salzsaures Triäthylamin und salpetrigsaures Kali in der Kälte keine Wirkung auf einander aus, in der Wärme entsteht Nitrosodiäthylamin [2]).

Man hätte hiernach erwarten können, dass salpetrige Säure auf Dimethylanilin entweder nicht oder unter Bildung von Nitrosomethylanilin wirken würde, und es musste daher die Beobachtung, welche der Eine von uns (C.), übrigens schon vor längerer Zeit, gemacht hat, sehr auffallen, dass Dimethylanilin mit salpetriger Säure behandelt, eine sehr schöne und beständige Verbindung von basischem Charakter liefert.

Eine Mischung von Dimethylanilin, salpetrigsaurem Amyläther, Alkohol und Salzsäure erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei von gelben Nadeln, welche mit salzsäurehaltigem Alkohol ohne erheblichen Verlust ausgewaschen werden können. In heissem mit Salzsäure versetztem Alkohol gelöst, krystallisirt die Substanz beim Erkalten in schönen gelben, kurzen Nadeln aus, deren Analyse zu der Formel $C_8 H_{11} N_2 O Cl$ führte. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper plötzlich, aber ohne Verpuffung, in Wasser ist er mit intensiv gelber Farbe löslich, Alkalien scheiden aus der Lösung grüne Blättchen ab, die aus der ätherischen Lösung in grossen prachtvoll grün gefärbten Blättern auskrystallisiren und kein Chlor enthalten. Es ist dies nach den Analysen das Nitrosodimethylanilin $C_6 H_4 N (CH_3)_2 NO$, und der ursprüngliche Körper das salzsaure Salz dieser Base.

Die Entstehung desselben erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_5 N(CH_3)_2 HCl + NO_2 H = C_6 H_4 (NO) N(CH_3)_2 HCl + H_2 O.$$

Die Gegenwart der Nitrosogruppe lässt sich in dieser Substanz leicht durch die Liebermann sche Reaktion nachweisen. Erhitzt man nämlich das salzsaure Salz mit Phenol, so erhält man eine prachtvoll blau gefärbte Masse, die sich in Kali mit indigoblauer Farbe löst. Auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe augenblicklich, die Farbe erscheint aber bei Zutritt der Luft sofort wieder, genau so wie sich der von Liebermann durch Behandlung des Phenols mit salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltene Körper verhält. Durch Zinn und Salzsäure wird das Nitrosodimethyl-

---

[1]) Diese Ber. VII, 318.
[2]) Jahresber. für 1866, S. 415.

anilin sehr leicht reducirt, es entsteht dabei eine farblose vom Dimethylanilin verschiedene Base, deren salzsaures Salz krystallisirt.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der Alkalien. Trägt man das salzsaure Nitrosodimethylanilin in kochende verdünnte Natronlauge ein, so löst sich die zuerst in Oeltropfen abgeschiedene Base in kurzer Zeit auf, die dunkel grüngelbe Farbe der Flüssigkeit geht in rothgelb über, und es entwickelt sich ein intensiver Geruch nach methylirtem Ammoniak. Um die hierbei entstehende Verbindung von saurem Charakter zu erhalten, kühlt man die Flüssigkeit stark ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse flache Prismen von bräunlicher Farbe und starkem Glanze ab, welche die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2 = C_6H_4(NO)OH$ besitzen und aller Wahrscheinlichkeit nach das so lange gesuchte Nitrosophenol sind. Erwärmt man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid einige Zeit auf 100° so erhält man eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz, die sich aus der Benzollösung in grossen concentrisch vereinigten Nadeln ausscheidet, den Acetyläther des Nitrosophenols $C_6H_4(NO).O, C_2H_3O$.

Das Nitrosophenol ist in Wasser löslich, auf Zusatz von Alkali entsteht eine rothgelbe Färbung, in alkalischer Lösung ist es beständig, in saurer sehr leicht veränderlich. Concentrirte Salzsäure wirkt bei gelindem Erwärmen so heftig ein, dass die Flüssigkeit in starkes Kochen geräth. Aether extrahirt daraus eine nach dem Verdunsten desselben krystallisirende Masse, die nach Chlorphenol riecht und eine in schönen, farblosen Blättchen sublimirende Substanz enthält. Zinn und Salzsäure entfärben die braune Lösung der Substanz sehr leicht. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrosophenol beim Erwärmen unter Entwicklung eines Geruches nach Chinon, wahrscheinlich steht daher die Nitrosogruppe in der Hydrochinonstellung, entsprechend der Stellung der Nitrogruppe in dem farblosen Isonitrophenol. Hierfür spricht auch das Verhalten der Substanz gegen Salpetersäure. Die im ersten Momente braungelbe Lösung wird nämlich ohne Erwärmen in wenig Augenblicken farblos und färbt sich auf Zusatz von Kali schön gelb. (Bildung von Isonitrophenol?) Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existiren, und es erklärt sich dadurch der eigenthümliche Umstand, dass salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert.

Die Gleichung, nach der das Nitrosophenol entsteht, ist aller Wahrscheinlichkeit nach folgende:

$$C_6H_4(N[CH_3]_2)(NO) + H_2O = C_6H_4(NO)(OH) + N(CH_3)_2H$$

und entspricht dem Vorgange bei der Zersetzung der Chrysanissäure durch Alkalien.

Strassburg, den 13. Juni 1874.

244. A. W. Hofmann: Phenylendiamin als Nebenproduct der Anilinfabrikation.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCVII; vorgetr. vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit erfuhr ich, dass sich in der bekannten Anilinfabrik des Hrn. J. W. Weiler in Köln grössere Mengen hochsiedender Anilinöle angesammelt hätten. Ich glaubte, dass hier die höheren Homologen des Anilins vorlägen, von denen mir die HH. Martius und Mendelssohn schon früher mehrfach erhebliche Mengen zur Verfügung gestellt hatten. Da diese in den Werkstätten meiner Freunde in letzter Zeit nicht mehr so oft aufgetreten sind, so ersuchte ich Hrn. Weiler, mir freundlichst eine Probe dieser hochsiedenden Oele zu überlassen. Statt einer Probe übersandte mir Hr. Weiler zwei grössere Metallballons, welche beiläufig 20 Kg. dieser Basen enthielten, wofür ich ihm hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Das Oel war tiefbraun gefärbt und dickflüssig und schien auf den ersten Blick zur näheren Untersuchung nicht eben einladend. Das Oel siedete bei sehr hoher Temperatur, besass aber keinen constanten Siedepunkt; neun Zehntheile gingen zwischen 270 und 300° über.

Im Begriff, durch fractionirte Destillation näheren Aufschluss über die Natur der Oele zu erhalten, beobachtete ich, dass sich beim Schütteln mit Wasser ein sehr erheblicher Theil desselben löste. Ein Fingerzeig war so gegeben für die Forschung nach Diaminen und es schien die Vermuthung, dass derartige Verbindungen vorlägen, zumal auch durch die Erinnerung gerechtfertigt, dass ich vor Jahren [1]) bei der Untersuchung eines ähnlichen Productes, der sogenannten *queues d'aniline* einer französischen Fabrik zuerst dem Toluylendiamin begegnet war. Die weitere Untersuchung zeigte nun in der That, dass das mir von Hrn. Weiler übersandte Oel zum grossen Theil aus reinem Phenylendiamin bestand.

Die Reindarstellung der Verbindung bietet keine Schwierigkeit. Das braune Oel wird mit einem Ueberschusse roher Salzsäure versetzt, wodurch eine starke Wärmeentwickelung bedingt wird. Nach dem Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer grauen Krystallmasse, welche in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst wird. Hierbei bleibt eine nicht unerhebliche Menge nicht basischer, ölartiger und harzartiger Substanzen zurück. Man filtrirt durch ein nasses Filter und erhält beim Erkalten oder falls man zuviel Wasser angewendet hat nach dem Abdampfen Krystalle, welche, mit etwas concentrirter Salzsäure gewaschen, nahezu weiss werden. Für die Analyse wurden sie nochmals mit etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Chlorbestimmung zeigte, dass sie aus reinem chlorwasserstoffsauren Phenylendiamin bestanden.

---

[1]) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XI, 518.

Der Formel:

$$C_6 H_4 (H_2 N)_2 . 2 HCl$$

entsprechen folgende Chlorprocente

	Theorie.	Versuch.
Chlor	39.22	39.28.

Zum Ueberflusse wurde auch noch die Base aus dem salzsauren Salze dargestellt. Beim Zersetzen des letzteren mit concentrirter Natronlauge stieg sie als braune Flüssigkeit auf die Oberfläche, welche abgehoben und mit festem Natriumhydrat entwässert, durch Destillation im Wasserstoffstrom als eine bei 280° siedende, farblose, beim Erkalten krystallinisch erstarrende, an der Luft schnell braun werdende Flüssigkeit erhalten wurde. Die Krystalle schmelzen bei 63°. Diese Eigenschaften charakterisiren das von mir früher aus Dinitrobenzol erhaltene Phenylendiamin:

$$C_6 H_4 (NH_2)_2,$$

dessen Identität überdies durch die Analyse festgestellt wurde:

		Theorie.	Versuch.
C_6	72	66.66	66.75
H_8	8	7.40	7.55
N_2	28	25.94	—
	108	100.00.	

Das Vorkommen des Phenylendiamins unter den Nebenproducten der Anilinfabrikation bedarf keiner besonderen Erklärung; es verdankt offenbar dem Umstande seine Entstehung, dass sich bei der Nitrirung des Benzols ein Theil in Dinitrobenzol verwandelt hatte, welches später amidirt worden war.

Sollte die Bildung von Phenylendiamin als Nebenproduct der Anilinfabrikation des Oefteren vorkommen, so wäre vielleicht Gelegenheit gegeben, die Darstellung des von Hrn. Martius entdeckten schönen Phenylenbrauns wieder schwunghafter aufzunehmen.

Die Gewinnung grösserer Mengen von Phenylendiamin, dessen Darstellung im Kleinen einige Schwierigkeiten darbietet, ist Veranlassung gewesen, dass die Bearbeitung dieses merkwürdigen Körpers im hiesigen Universitäts-Laboratorium von verschiedener Seite in Angriff genommen worden ist. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll der Gesellschaft zur geeigneten Zeit Mittheilung gemacht werden.

245. A. W. Hofmann: Noch ein Wort über die Entschwefelung des Phenylsenföls.

(Aus dem Berl. Univ Laborat. CCVIII; vorgetr. vom Verfasser.)

Versuche über die Entschwefelung des Phenylsenföls mittelst metallischen Kupfers nach der Methode des Hrn. Weith hatten den Verfasser zu einer Auffassung der Ergebnisse dieses Processes geführt, welche von der des Hrn. Weith abweicht, und er hatte diese seine Auffassung am Schlusse einer kleinen Arbeit über das Nasturtiumöl [1]) ausgesprochen..

In der letzten Nummer der Berichte [2]) kommt Hr. Weith auf diese Meinungsverschiedenheit zurück, indem er sehr dankenswerthe Mittheilungen über die Gewichtsmengen Benzonitril macht, welche er in seinen Versuchen erhalten hat. Ein jeder, der sich für die hier vorliegende Frage interessirt, ist durch diese Angaben in den Stand gesetzt, sich ein selbständiges Urtheil über den in Rede stehenden Process zu bilden. Es sei mir nun zur weiteren Klärung dieser kleinen Streitfrage gestattet, auch meinerseits noch nachträglich einige Bemerkungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Der Gedanke, die Senföle zu entschwefeln und sie auf diese Weise in die Nitrile zu verwandeln, ist nicht neu. Ich habe denselben schon vor Jahren durch die Einwirkung der tertiären Phosphorbasen sowohl in der Reihe der fetten als auch der aromatischen Senföle verwirklicht. [3]) Phenylsenföl vereinigt sich leicht mit Triäthylphosphin zu einem complexen Harnstoff:

$$C_6 H_5 CNS + (C_2 H_5)_3 P = CS(C_2 H_5)_3 C_6 H_5 NP,$$

welcher sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; leichter beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre, in Triäthylphosphinsulfid und Isocyanphenyl umsetzt:

$$CS(C_2 H_5)_3 C_6 H_5 NP = (C_2 H_5)_3 PS + C_6 H_5 CNS.$$

Wenn die erste Phase dieses Doppelprocesses als eine glatte, fast moleculare bezeichnet werden darf, so bilden sich in der zweiten neben sehr erheblichen Mengen des Isonitrils auch andere Zersetzungsproducte, und es bietet bei der Schwerzugänglichkeit und Kostspieligkeit der Phosphorbasen und der Schwierigkeit, das Phosphinsulfid und das Isonitril zu trennen, der angeführte Umbildungsprocess nur ein theoretisches Interesse. Aus diesem Grunde habe ich das von Hrn. Weith angegebene Entschwefelungsverfahren mit Freude begrüsst und dies um so mehr, als ich einen Augenblick geneigt war, in der Entschwefelung des Senföls mittelst Kupfer den Grund zu suchen,

---

[1]) Hofmann, diese Ber. VII, 528.
[2]) Weith, diese Ber. VII, 722.
[3]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm, Suppl. I. 46; diese Ber. VII.

weshalb mir die Untersuchung des Tropäolum- und Nasturtiumöls statt der erwarteten Senföle die Nitrile, beziehungsweise der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure geliefert hatten. Angesichts der Beschreibung, welche Hr. Weith in seinem Aufsatze von der Umwandlung des Phenylsenföls in Benzonitril mittheilt, schien die Annahme nicht ungerechtfertigt, es seien in den genannten Pflanzen die Senföle enthalten gewesen und erst während der Destillation bei der Berührung mit Kupfer in die betreffenden Nitrile verwandelt worden.

Hr. Weith äussert sich über die Ueberführung des Phenylsenföls in Benzonitril folgendermaassen.[1])

„Erhitzt man Phenylsenföl mit viel überschüssigem Kupferpulver unter Rückfluss im Oelbade, so beginnt die Reaction schon unter dem Siedepunkt (bei etwa 180—200°). Die Entschwefelung giebt sich durch die Schwärzung des Kupfers zu erkennen, gleichzeitig tritt der intensive Geruch des Cyanphenyls auf. Nach einstündigem Sieden ist die Entschwefelung fast vollständig; das abdestillirte Reactionsproduct lieferte nach einmaliger Rectification über Kupferpulver ein vollständig schwefelfreies Destillat. Dasselbe besass nicht mehr den Geruch des Cyanphenyls, dagegen den der bitteren Mandeln. Bei der fractionirten Destillation ging die Hauptmasse bei 191° über, das Thermometer stieg dann rasch auf etwa 230°, bei welcher Temperatur eine dicke, krystallinisch erstarrende Masse destillirte. Die bei 191° siedende Flüssigkeit stellte ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar, das prononcirten Bittermandelgeruch besass, sie hatte überhaupt alle Eigenschaften des reinen Benzonitrils, was durch einen Vergleich dieses Präparats mit nach der Methode von Merz gewonnenem Benzonitril festgestellt werden konnte. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entwickelten sich Ströme von Ammoniak, und aus der Lauge konnte Benzoesäure in üblicher Weise abgeschieden werden kann. Die so erhaltene Säure sublimirte unter Verbreitung des charakteristischen Geruches in breiten Nadeln, welche alle Eigenschaften und Reactionen der Benzoësäure zeigten. Der Schmelzpunkt der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Säure lag bei 120°. Das bei 130° getrocknete Bariumsalz enthielt 35.88 pCt. Ba (Bariumbenzoat verlangt 36.14 pCt.) — Die Ausbeute an Benzonitril aus Phenylsenföl war eine sehr befriedigende. Das Nitril entsteht bei dieser Reaction offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls.“

Diese Beschreibung lässt an Klarheit und Präcision nichts zu wünschen übrig; die ganze Operation gestaltet sich nach derselben so rasch und einfach, dass ich glaubte, es sei hier ein glatter Umbildungsprocess des Phenylsenföls gegeben, welcher den Schlüssel zu den oben bezeichneten Erscheinungen zu liefern versprach. Ich war daher er-

[1]) Weith, diese Berichte VI, 212.

staunt, als ich, genau nach den obigen Angaben arbeitend, nur ganz kleine Mengen (wenige Procente) Benzonitril erhielt, während der bei weitem überwiegende Theil des Senföls entweder unverändert blieb oder anderweitige Umbildungen erfuhr. Der Process erschien meinen Versuchen nach ein sehr complicirter, dessen Hauptproduct keineswegs Benzonitril oder Isobenzonitril war, und es blieb mir nur die Annahme übrig, dass ich schliesslich doch unter wesentlich anderen Bedingungen als Hr. Weith müsse gearbeitet haben.

Aus der neuen Mittheilung des Hrn. Weith über diesen Gegenstand erhellt, dass die Ergebnisse unserer Versuche doch nicht so weit aus einander laufen, als ich anfangs zu glauben geneigt war.

Nach drei Versuchen des Hrn. Weith liefert das Phenylsenföl im Mittel an Benzoësäure 20 pCt. derjenigen Menge, welche der Theorie nach erhalten werden müssten. Da nun, wie er selbst angiebt, in dem Destillations-Product kein unverändertes Senföl mehr nachzuweisen war, so ist es klar, dass 80 pCt. des zu dem Versuche verwendeten Senföls anderweitige Umbildungen erfahren haben, jedenfalls nicht in der Form von Benzonitril erhalten worden sind. Nun ist man allerdings gewohnt, dass sich bei der Mehrzahl von Reactionen auf dem Gebiete der organischen Chemie stets Nebenproducte bilden, allein in dem vorliegenden Fall erhält man nach Hrn. Weith's eigenen Versuchen $\frac{4}{5}$ der angewendeten Menge Senföl in der Form von Nebenproducten und nur $\frac{1}{5}$ als Hauptproduct, wenn anders dieser Ausdruck hier noch zulässig ist.

Ich könnte mich mit dieser Ausgleichung unserer Meinungsverschiedenheit begnügen und den Umstand, dass ich stets noch sehr viel weniger Benzonitril erhalten habe als Hr. Weith, einfach meiner Ungeschicklichkeit zuschreiben, allein der endgültigen Lösung der Frage wäre hiermit wenig gedient.

Ich will daher die Versuche, auf welche sich meine Angaben beziehen, näher bezeichnen. Zunächst sei der Umstand hervorgehoben, dass ich mit etwas grösseren Mengen gearbeitet habe als Hr. Weith, der in einem Falle nicht mehr als 1.8 Gr. für den Versuch anwendete.

Das reducirte Kupfer, welches angewendet wurde, war durch die Analyse als rein erkannt worden. Es wurde jedesmal das Senföl mit mehr als dem doppelten Gewichte Kupfer 1 Stunde im Oelbade zwischen 200 und 230° digerirt, alsdann über freiem Feuer abdestillirt und das Destillat nochmals über dieselbe Menge Kupfer rectificirt. In keinem Falle war das Destillationsproduct schwefelfrei. Die Anwesenheit sehr grosser Mengen von unverändertem Senföl ergab sich durch den Siedepunkt, sowie auch durch die reichliche Menge von Umbildungsproducten des Senföls, als das Destillat nach der Angabe des Hrn. Weith in seiner ersten Mittheilung mit alkoholischer Lauge digerirt wurde, um das gebildete Benzonitril in Benzoesäure zu verwandeln. Als die Ammoniak-

entwicklung aufgehört hatte, wurde der Alkohol entfernt, die alkalische Flüssigkeit von den unlöslichen Zersetzungsproducten des Senföls abfiltrirt, die Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure zersetzt und mit Aether aufgenommen. Der Aether hinterliess Benzoesäure, welche noch mit krystallinischen Derivaten des Senföls gemengt war, von welchem sie durch Ammoniak getrennt werden konnte. Auf diese Weise lieferten:

5 Gr.	Senföl,	0.23	Benzoesäure,	5.1	pCt.	Benzonitril
7.5 Gr.	-	0.43	-	6.2	-	-
10 Gr	-	0.50	-	5.5	-	-
15 Gr.	-	0.60	-	4.5	-	-

Angesichts dieser Ergebnisse versuchte man das Senföl in dem Destillat durch wiederholte Rectification über Kupfer zu zerstören. Zu dem Versuche wurden 10 Gr. Phenylsenföl verwendet, allein obwohl das Product 12 Mal über frisches Kupfer destillirt wurde, wollte es nicht gelingen, den Schwefel zu entfernen, obwohl schliesslich nur eine kleine Menge einer immer noch stark nach Isocyanphenyl riechenden Flüssigkeit übrig geblieben war.

Correspondenzen.

246. H. Schiff aus Florenz, den 16. Mai 1874.

In meiner vorigen Correspondenz (S. 589) habe ich des Vorschlags von Pavesi und Rotondi erwähnt, Kalkwasser als acidimetrisches Reagens anzuwenden, sofern dasselbe bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung eine weitere Titerstellung nicht erfordere. In Bezug auf letzteren Umstand haben nun P. und R. die Löslichkeit des Kalks in Wasser aufs Neue bestimmt und folgende Resultate erhalten.

Temp.	Kalk in 1 C. c. Lösung.	Diff. für 1°.	Theile H^2O auf 1 Th. CaO.
13°	0.0012717	0.000005	785
19° 5	0.0012387	0.000003	806
23°	0.0012277		814.

Frühere Bestimmungen ergaben:

1 : 778	1 : 780	1 : 730
bei 16° (Dalton.)	bei 18° (Bineau)	bei? (Wittstein).

Werden bei Most und Weinanalysen obige Werthe auf Weinsäure bezogen, so entspricht 1 C. C. Kalkwasser: bei 13°—0.00340 Gr.; bei 19°.5—0.00332 Gr.; bei 23°—0.00329 Gr. und bei 15° sind 30 C. C. Kalkwasser = 0.1 Gr. Weinsäure. Ich mache übrigens darauf aufmerk-

sam, dass P. u. R. den Kalk nicht direct, sondern mittelst titrirter Salpetersäure bestimmt haben. — Bei gefärbten Weinen und Mosten, bei welchen die Farbenänderung des Indikators weniger leicht sichtbar ist, wird der Sättigungspunkt sehr genau durch das Auftreten einer grossflockigen Trübung angezeigt. Zur Bestimmung des Säuregrades der Milch in den Käsereien bewirken sie die Abscheidung des Caseïns durch Sättigung mit Kochsalz in der Siedehitze. Das Filtrat ist in diesem Falle vollkommen klar.

P. u. R. haben wässrige Lösungen von SO^2 in grösserem Maassstabe auf Knochenpulver einwirken lassen, in der Absicht die Schwefelsäure bei Bereitung der Superphosphate durch ein billigeres Material zu ersetzen. Bezüglich der Löslichkeit des Calciumphosphats in wässriger SO^2 und der aus dieser Lösung sich absetzenden Krystalle haben sie frühere umfassendere Angaben von W. Gerland bestätigt gefunden (vgl. Jahresbericht 1870, S. 312 und 1871, S. 279).

Die Beobachtung von P. u. R., dass gefälltes Magnesiumphosphat das Ammoniak aus seinen Lösungen nur sehr unvollständig, und geglühtes dasselbe kaum aufnimmt, erwähne ich als indirecte Bestätigung einer Bemerkung von Märker (Ztschr. anal. Ch. 1871, S. 277), wonach Ammoniak auch bei Gegenwart von Phosphaten durch Kochen mit Magnesia vollständig ausgetrieben werden kann.

In einem von älteren Moränen herrührenden Terrain in der Nähe von Como hatten P. u. R. Gelegenheit die Einwirkung CO^2 haltiger Tagwasser auf granitische Gesteine auch in grösserer Tiefe zu studiren. Bei Exemplaren aus 8 Meter Tiefe verglichen sie die äussere zersetzte Rinde mit dem intakten Kern und erhielten z. B. folgende Resultate:

	Unzersetzt.	Zersetzt.
in HCl löslich	25.60	96.54
Kohlensäure	2.43	—
Eisenoxyd	1.99	3.45
Thonerde	66.91	—
Kalk	3.21	—
	100.14	99.99.

Kalk- und Aluminiumsilicat sind also allmälig völlig in Lösung übergegangen.

In einer Magnesiafabrik am Gardasee in welcher Dolomit in eiserner Retorten destillirt und die Kohlensäure zur Darstellung von Bicarbonat verwandt wird, blieb nach Absorption der Kohlensäure ein mit leuchtender Flamme brennender Rückstand. P. u. R. erkannten denselben als einen Kohlenwasserstoff und leiten denselben von einer in dem Dolomit enthaltenen höchst geringen Menge organischer Substanz ab. Es fehlen indessen genauere Angaben.

N. Mencarelli (Urbino) veröffentlicht „*Considerazioni sulle fermentazioni e sulle putrefazioni*“ welche nichts thatsächlich Neues enthalten.

Die von Cossa widerlegte Angabe Polacci's dass bei Digestion von Calciumcarbonat, Schwefel und Wasser nach wenigen Stunden reichlich Calciumsulfat entstehe (Berichte VII, S. 360) hat von Seiten Polacci's eine Berichtigung hervorgerufen (Gazz. chim.), wonach das Sulfat sich erst sehr allmälig beim Eintrocknen des Gemenges an der Luft bilde. Ausführlicher und unter Anwendung verschiedenartigen Materials ist derselbe Gegenstand von G. Belucci behandelt worden (Gazz. chim.). Aus seinen Versuchen ergiebt sich, dass das breiförmige Gemenge allerdings Gyps entstehen lasse, aber erst nach längerer Zeit (75—80 Tage) und nur in geringer Menge und dass die Gypsbildung etwas rascher erfolge (30—35 Tage), wenn dem Carbonat die in der Ackererde enthaltenen organischen und anderen Stoffe beigemengt seien.

F. Sestini theilt in der Gazz. chim. die ausführliche Analyse einer in Ligurien zur Düngung der Reben dienenden Meeresalge (*Posidonia s. Zostera oceanica*) mit.

Einige Beobachtungen über Phloretinderivate, welche ich im letzten Heft der Gazz. chim. veröffentlicht habe, werden demnächst in den Annalen mitgetheilt werden.

---

247. A. Henninger, aus Paris, 10. Juni 1874.

Academie, Sitzung vom 18. Mai.

Hr. H. Debray macht eine interessante Mittheilung über die Arsenomolybdänsäuren. Wie bei Phosphorsäure erhält man die Arsenomolybdänsäure, indem man das gelbe Ammoniaksalz, welches sich beim Erwärmen einer stark salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat, die gleichzeitig eine geringe Menge Arsensäure enthält, ausscheidet, mit Königswasser zum Sieden erhitzt, bis das Ammoniak vollständig zerstört ist. Doch ist die Reindarstellung der Säure hier nicht so einfach wie bei der Phosphomolybdänsäure, da ein Theil der Arsenomolybdänsäure beim Erhitzen mit Königswasser zerfällt, so dass man neben freier unlöslicher Molybdänsäure zwei verschiedene Arsenomolybdänsäuren erhält, von denen die eine viel reicher an Arsenik-säure ist als die andere. Beim Stehenlassen des Productes in trockener Luft bilden sich zwei Sorten schöner Krystalle, welche man ziemlich leicht mechanisch trennen kann. Die einen, weiss, sind die der an Arsensäure reichen Molybdänsäure, die anderen, gelb, sind die der gelben Phosphomolybdänsäure entsprechende Arsenomolybdän

säure, As^2O^5, 20 MoO^3 + 27 H^2O (15.2 pCt. H^2O). Dieselbe krystallisirt in schwach salpetersaurer Lösung in schönen anorthischen Krystallen; sie ist dreibasisch; ihr unlösliches Ammoniumsalz enthält $(MoO^3)^{10}AsO(NH^4)^3$; das Kaliumsalz bildet ein gelbes unlösliches Krystallpulver mit ebenfalls 3 Atomen Kalium. Die oben erwähnte weisse Arsenomolybdänsäure krystallisirt aus syrupdicker Lösung in weissen orthorhombischen Krystallen, $6.MO^3$, As^2O^5 + 16 H^2O.

Diese Säure ist vollkommen beständig, selbst bei Gegenwart freier Säuren; neutralisirt man sie mit Alkalien, so bildet sich ein gelatinöser Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse von Alkali sowie auch in Säuren leicht löst. Auch mit vielen anderen Metallen bildet die weisse Säure gelatinöse Salze.

Hr. Debray hat nur das gelatinöse Ammoniumsalz analysirt und für die lufttrockene Verbindung die Zusammensetzung

$$(MoO^3)^6 As^2 O^5 [(NH^4)^2 O]^4 + H^2 O.$$

gefunden. Säuren verwandeln die gelatinösen Salze in saure gut krystallisirende Salze; die Ammoniumverbindung

$$(MoO^3)^6 As^2 O^5 (NH^4)^2 O + 4 H^2 O$$

bildet stark glänzende farblose Krystalle, welche sich vom quadratischen Systeme ableiten: das Natriumsalz, $(MoO^3)^6As^2O^5$, Na^2O + 12 H^2O, krystallisirt in quadratischen Krystallen. Das weisse Ammoniumsalz kann man viel einfacher darstellen, indem man in einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat die berechnete Menge Arsensäure löst und bei einer 50—60° nicht übersteigenden Temperatur eindampft. Aus diesem Salze kann durch Kochen mit Königswasser die weisse Arsenomolybdänsäure isolirt werden. Das Natriumsalz erhält man durch Erhitzen der berechneten Mengen Na^2CO^3, As^2O^5 und MoO^3 mit Wasser; die eingedampfte Flussigkeit setzt das Salz nach mehrwöchentlichem Stehen in trockener Luft in schönen Krystallen ab.

Hr. Musculus legt eine Arbeit über die lösliche Stärke vor, worauf ich weiter unten zurückkommen werde.

Hr. F. Jean hat die Zersetzung des wolframsauren und molybdänsauren Natriums durch Salmiak in siedender Lösung untersucht. Es entweicht dabei Ammoniak, trotzdem die Flüssigkeit beständig eine saure Reaction besitzt. Bei dem wolframsauren Natrium setzen sich gleichzeitig kleine glänzende Krystalle ab, die beim Erkalten zunehmen und folgende Zusammensetzung haben: WO^3 = 89.86, $(NH^4)^2O$ = 8.26, H^2O = 1.88. Nach dieser Analyse ist das Salz ein saures wolframsaures Ammonium, welches vielleicht mit dem octowolframsaurem Ammonium Marignac's identisch ist. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit ist nur schwach sauer, und enthält neben Chlornatrium Ammoniumwolframat.

Mit molybdänsaurem Natrium erhält man ein ähnliches saures

Ammoniumsalz, welches jedoch amorph ist; dasselbe ist der Formel $[(NH^4)^2O]^2(MoO^3)^6 . H^2O$ entsprechend zusammengesetzt.

Hr. Grimaux theilt seine Untersuchung über die Identität des Bromoxaforms und des fünffach gebromten Acetons, worüber ich letzthin schon berichtet habe, mit.

Academie, Sitzung vom 25. Mai.

Hr. Boussingault legt der Academie eine sehr wichtige Arbeit über die Veränderungen, welche das Eisen bei der Verwandlung in Cementstahl in seiner Zusammensetzung erleidet, vor. Aus einer Reihe mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Analysen zieht er folgende Schlüsse: 1) Ein sehr geringer Theil des Eisens geht in das Cementirpulver über. 2) Ausser Kohlenstoff werden sehr geringe Mengen Silicium und Phosphor aufgenommen. 3) Der Schwefelgehalt wird sehr erniedrigt, und der Cementstahl enthält gewöhnlich nur noch Spuren dieses Metalloids. 4) Der Mangangehalt erleidet nur eine sehr geringe Veränderung.

Hr. Boussingault hebt am Schlusse seiner Abhandlung besonders hervor, dass die besten Gussstahlsorten des Handels fast nur aus Eisen und Kohlenstoff bestehen; sie sind fast vollständig schwefel- und phosphorfrei und enthalten kaum $\frac{1}{1000}$ Silicium oder Mangan.

Hr. Ducloux beschreibt ein neues Mineral aus der Provinz Lerida, welches eine dichte Masse von gelber bis dunkel graugrüner Farbe und einer zwischen Arragonit und Flussspath liegenden Härte bildet; specifisches Gewicht 3.55—3.66. Dasselbe enthält:

Kupferoxyd	39 50
Kohlensäure	21.00
Silberoxyd	1.18
Antimonsäure	42.00
	103.68.

Hr. Ducloux giebt dem Mineral den Namen Rivolit und drückt seine Zusammensetzung durch die Formel

$$Sb^2O^5 + 4[(Cu, Ag^2)CO^3]$$ aus.

Hr. J. Ponomareff hat die Einwirkung des Schwefelharnstoffes und des Schwefelkohlenstoffes auf Silberharnstoff untersucht. In dem ersteren Falle hätte sich Amidodicyansäure bilden können, aber die Reaction verläuft anders, und es entsteht Harnstoff und Cyanamid, nach der Gleichung

$$CON^2H^2Ag^2 + CSN^2H^4 = Ag^2S + CON^2H^4 + CN^2H^2.$$

Hr. Ponomareff hat die Reaction in wässriger Lösung ausgeführt; wendet man frisch bereiteten Silberharnstoff an, so bildet sich ein anderes Product, dessen Natur noch nicht festgestellt ist Schwefelkohlenstoff reagirt auf trocknen Silberharnstoff selbst bei 100° nicht;

ebenfalls nicht in ätherischer Lösung; bei Gegenwart von Wasser tritt Reaction ein, aber statt der geschwefelten Dicyansäure, welche sich hätte bilden können, erhält man Kohlenoxysulfid und Harnstoff:

$$CON^2H^2Ag^2 + CS^2 + H^2O = Ag^2S \quad COS + CON^2H^4.$$

Academie, Sitzung vom 1. Juni.

Hr. C. Marignac berichtet über eine grosse Anzahl von Versuchen, welche er über die Diffusion von Salzlösungen mit einem Salze oder zwei Salzen, welche nicht chemisch auf einander einwirken, angestellt hat. Es geht aus dieser sehr interessanten Untersuchung im Allgemeinen hervor, dass bei Gemengen von Salzen das Diffusionsvermögen des am wenigsten diffundirbaren Salzes vermindert ist.

Hr. Marignac bezeichnet als „relativen Diffusionscoëfficienten" den Bruch aus dem Gewichtsverhältnisse zweier Salze vor der Diffusion durch das Gewichtsverhältniss der gleichzeitig diffundirten Salze. Die Proportion, nach welcher die Salze sich in der Lösung vorfinden, hat nur wenig Einfluss auf den relativen Diffusionscoëfficienten; die Verdünnung dagegen beeinflusst sehr das Phänomen; drei Fälle können eintreten: 1) Der Coëfficient nähert sich der Einheit, das heisst, die Differenz der diffundirenden Salze vermindert sich; dieser Fall tritt häufig bei Salzen derselben Basis ein. 2) Der relative Diffusionscoëfficient bleibt ziemlich constant; dies tritt häufig bei Salzen derselben Säure ein, kann jedoch auch bei derselben Basis statthaben, wie zum Beispiel bei salpetersaurem und chromsaurem oder kohlensaurem Kalium. 3) Der Coëfficient wird kleiner; dieser Fall scheint sehr selten zu sein; er wurde beobachtet bei Mischungen von salpetersaurem Silber und Natrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium, chromsaurem und kohlensaurem Kalium, endlich bei Chlorkalium und Chlorammonium.

Hr. Marignac stellt die sauren und basischen Elemente der Salze in zwei Reihen, indem er die Körper mit grösstem Diffusionsvermögen obenan setzt und die weniger diffundirbaren im Verhältnisse ihres Vermögens folgen lässt.

I) Cl, Br, J, NO^3H, ClO^3H, ClO^4H, MnO^4H, Fl, CrO^3, SO^4H^2, CO^2.

II) H, K, (NH^4), Ag, Na, Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Mn, Mg, Zn, Cu, Al.

Hr. Bouquet de la Grye beschreibt folgendes Verfahren zum Graviren auf Kupfer.

Das Metall wird mit einer dünnen Silberschicht überzogen, gefirnisst und darauf mit der Spitze die Zeichnung aufgetragen; endlich wird mit einer Lösung von Eisenchlorid geätzt. Die Linien der Zeichnung bleiben bei diesem Verfahren viel deutlicher als beim gewöhnlichen Graviren mit Salpetersäure.

Hr. Cloëz hat die Kohlenwasserstoffe, welche sich beim Auflösen von Gusseisen in Säuren bilden, näher untersucht. Er löste Spiegeleisen bei 75—90° in mit zwei Volumen Wasser verdünnter Salzsäure und condensirte die entstehenden Kohlenwasserstoffe theils direct, theils in Brom.

Die direct condensirten Kohlenwasserstoffe, deren Menge ungefähr 1 pCt. des Gusseisens ausmacht, fangen unter 120° an zu sieden, und die Temperatur steigt allmälig bis gegen 200°. Hr. Cloëz hat einen bei 118—124° siedenden Kohlenwasserstoff isolirt, welcher der Analyse nach Octylen, $C^8 H^{16}$, ist.

In dem Brom hatte sich hauptsächlich Propylen condensirt; Aethylen konnte darin durchaus nicht nachgewiesen werden. Es fände sich darin auch wahrscheinlich Bibrombutylen und höher siedende Bromide. Aus letzteren, welche nicht mehr destillirbar sind, konnte durch Behandeln mit alkoholischem Kali bei 130° siedendes gebromtes Heptylen, $C^7 H^{13} Br$, und bei 150° siedendes gebromtes Octylen, $C^8 H^{15} Br$, erhalten werden.

Endlich bleiben in der Wasserstoffentwicklungsflasche noch feste Kohlenwasserstoffe zurück, welche mit Graphit gemengt sind und durch Schwefelkohlenstoff oder Alkohol ausgezogen werden können. Diese Producte sind noch nicht untersucht. Graues Gusseisen liefert beim Auflösen in Säuren nur ganz unbedeutende Mengen dieser Producte.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Juni.

Hr. Willm macht im Namen des Hrn. Gustavson eine Mittheilung über das Jodäthyliden, welches dieser Chemiker aus Chloräthyliden und Jodaluminium dargestellt hat. Das Jodäthyliden ist identisch mit dem Acetylendijodhydrat; mit Kali behandelt liefert es Jodvinyl.

Hr. Friedel bemerkt hierzu, dass er bei der Wiederholung der Versuche Reboul's über die Verbindungen des gebromten Aethylens mit Jodwasserstoff neben den zwei Körpern $CH^3 - - CHJBr$ und $CH^2Br - - CH^2J$, bei 180° siedendes Jodäthyliden, $CH^3 - - CHJ^2$ erhalten habe. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst Jodäthylen, $CH^2 - - CHJ$, durch Wechselzersetzung zwischen HJ und $CH^2 - - CHBr$, und dieses fixirt alsdann Jodwasserstoff. Hr. Friedel hat in der That in dem Reactionsproducte kleine Mengen Jodvinyl nachweisen können.

Hr. Maumene hat die Dichte des Zuckers von neuem bestimmt und hat bei 15° die Zahl 1.595 gefunden.

Ihr Correspondent legt der Gesellschaft eine Abhandlung des Hrn. A. Basarow über Fluoxyborsäure vor Beim Auflösen von Fluorbor in Wasser erhält man die von Gay-Lussac und Therard ent-

deckte und von J. Davy und Berzelius später untersuchte Fluoxyborsäure, welche als dicke rauchende Flüssigkeit von der Formel $HBoO^2, 3HFl$ beschrieben wird; man hat auch einige Salze dieser Säure dargestellt, welche 4 Atome Metall enthalten sollen.

Hr. Basarow hat nun diese Säure von neuem studirt; er hat dieselbe in einem passenden ganz aus Platin angefertigten Apparat dargestellt und die früheren Angaben über das Aeussere des fraglichen Körpers bestätigt. Durch fractionirte Destillation lässt er sich in verschiedene Portionen zerlegen, deren Siedepunkt zwischen 165 und 200° liegt, und deren Dichte immer abnimmt; so z. B. hatte die erste Fraction die Dichte 1.777, während die letzte 1.577 zeigte.

Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht mit der angenommenen Formel übereinstimmen, sondern einen Ueberschuss an Borsäure darthun. Die Dampfdichte der fraglichen Säure ergab sich, bei 228° bestimmt, zu 16.4 (H = 1), doch kann diese Zahl nicht als sehr genau betrachtet werden, da sich ein kleiner Absatz von Borsäure gebildet; sie zeigt aber, dass bei der Verflüchtigung vollständige Dissociation eintritt.

Hr. Basarow schliesst aus seinen Versuchen, dass die Fluoxyborsäure kein chemisches Individuum ist, sondern als eine Auflösung von Borsäure in Hydrofluorborsäure zu betrachten sei, dass also bei der Einwirkung von Wasser auf Fluorbor genau dieselbe Reaction eintritt, wie bei der Absorption von Fluorsilicium durch Wasser, nur bleibt hier die Borsäure in Lösung, während im letzteren Falle die Kieselsäure sich gallertartig abscheidet.

Hr. Le Bel theilt der Gesellschaft im Namen des Hrn. Musculus neue Versuche über die lösliche Stärke und über die Eigenschaften, welche sie von der Granulose Flückiger's unterscheiden, mit. Die lösliche Stärke wird durch vorsichtige Behandlung von Stärke mit Schwefelsäure dargestellt; sie scheidet sich aus syrupdicker Lösung in Form von Körnern von 0.01—0.02^{mm} ab, und diese Eigenschaft gestattet es, sie zu reinigen und sie von der Granulose Flückiger's zu unterscheiden. Ausserdem bleibt sie selbst nach dem Trocknen bei 100° in Wasser löslich, was die Granulose nicht thut. Die lösliche Stärke lenkt den polarisirten Lichtstrahl ungefähr viermal so stark als die Glucose ab; Diastase zerlegt sie sehr glatt in Dextrin und Glucose. Letztere Einwirkung hört auf, wenn die Hälfte der Glucose gebildet ist; Jod färbt nicht mehr blau, sobald ein Viertel zerlegt ist.

Hr. Le Bel beschreibt sodann sein Verfahren zur Bereitung des activen Amylalkohols, dessen ich schon erwähnt habe (diese Berichte VI, S. 1314). Er hebt hervor, dass die von den verschiedenen Verfassern für die Rotationsvermögen der Amyläther gegebenen Werthe ohne Bedeutung sind, da erstens die käuflichen Alkohole nicht das-

selbe Rotationsvermögen besitzen, ferner gewisse Reagentien das Rotationsvermögen zerstören, und endlich die meisten Säuren sich vorwiegend mit dem einen der beiden Alkohole verbinden. In dieser letzteren Hinsicht führt Hr. Le Bel an, dass Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Weinsäure sich vorwiegend mit dem inactiven Alkohol verbinden, während Schwefelsäure und Valeriansäure sich eher mit dem activen Alkohol zu verbinden scheinen. Hr. Le Bel setzt diese Versuche fort.

---

248. R. Gerstl, aus London, den 13. Juni.

In der vorwöchentlichen Versammlung der chemischen Gesellschaft wurden Mittheilungen über die folgenden Arbeiten gemacht:

„Dendritische Flecken auf Papier", von G. H. Adrian. Untersucher hält dieselben für Schwefelkupfer mit einem Kern von metallischem Kupfer oder Messing und schreibt ihre Entstehung der so genannten „Antichlor" Behandlung im Bleichprocesse zu.

„Acidität normalen Harnes", von J. Resch. Allmäliger Zusatz von Salzsäure zu einer sehr verdünnten Lösung von Harnsäure in Soda bringt einen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln auflöst, bei fernerem Säurezusatze aber wieder niederfällt und permanent ungelöst bleibt; derselbe ist Harnsäure allein, ohne irgend ein Harnsäuresalz. Dieses Präcipitat von Harnsäure löst sich abermals in heisser Natronlösung und wird aus dieser durch Säure wieder niedergeschlagen, und hieraus schliesst Untersucher, dass Harnsäure aus so verdünnten Lösungen wie Harn nicht immer herauszukrystallisiren vermag, dass dies nur unter günstigen Umständen stattfindet, und zwar hänge dies von molekularen Bedingungen, nicht aber von zunehmender Acidität des Harns ab.

„Einfache Methode den Harnstoff im Urine zu bestimmen", von Russell und West. Der beschriebene Apparat ist eine vereinfachte Form des von Huffner vorgeschlagenen. Eine etwa 9 Zoll lange Röhre ist an einem Ende in eine kleine Kugel ausgeblasen und unmittelbar oberhalb der Kugel eingeengt, so dass diese mittelst eines, am untern Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr überzogenen Glasstabes verschlossen werden kann; das offene Ende der Röhre kann mittelst durchbohrten Korkes an den Boden einer kleinen pneumatischen Wanne angefügt werden. Man operirt auf die folgende Weise: Von dem zu untersuchenden Harne werden 5 C.C. in die ungefähr 12 C.C. fassende Kugel gebracht und mit ein wenig Wasser nachgewaschen; der Glasstab mit dem Kautschukröhrchen wird in die Verengung gepresst, die Röhre nun mit einer Natron-Hypobromit-Lösung gefüllt, an die Wanne befestigt, in diese Wasser geschüttet,

und über die Kolbenröhre eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestürzt. Die Lösung des unterbromigsauren Natrons bereitet man durch Lösen von 100 Grammen Aetznatron in 250 CC Wasser und Zusetzen von 25 CC Brom. Bevor man die graduirte Röhre aufsetzt, zieht man den Glaspiston zurück und lässt so das Hypobromit auf den Harn wirken. Es entwickelt sich Stickstoff, der sich in der graduirten Röhre ansammelt und da gemessen werden kann. Will man die Reaction, deren Verlauf gewöhnlich 10 Minuten in Anspruch nimmt, beschleunigen, so erwärme man das Kölbchen ein wenig. Die Menge des entbundenen Stickstoffs ist stets um etwa 8 pCt. geringer als die von der Theorie verlangte; sonderbarer Weise wird aber dieser Abgang durch die Correcturen für Wasserdampf und Temperatur (18° C.) wieder gut gemacht. Barometerstandänderung kann vernachlässigt werden. Man mag die Röhre so graduiren, dass man sogleich den Procentgehalt an Harnstoff in einem Harne ablesen kann.

„Notiz über Ipomansäure", von Neison und Bayne. Untersucher fanden beim Vergleichen der Sebacinsäure mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Jalapin von Mayer dargestellten Ipomansäure, so wie der alkalischen und erdigen Salze der zwei Säuren, dass beide identisch wären.

„Albumin-Verbindungen", von G. S. Johnson. Das Weisse vom Ei wurde in einen Dialysator gebracht und dieser auf sehr verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.0025) schwimmen gelassen; nach 24 Stunden war das Eiweiss in ein halbdurchsichtiges Gelatin verwandelt, das im Vacuum getrocknet und analysirt 6.796 pCt. Salpetersäure enthielt. Die Verbindung $C_{72} H_{119} N_{18} SO_{22} . 2 HNO_3$ erfordert 7.24 pCt. — Salz-, Schwefel-, Ortho- und Metaphosphorsäure liefern unter gleichen Umständen dem Nitrate analoge Substanzen. Es ist bemerkenswerth, dass die erwähnten Verbindungen nur mittelst Dialysirens, nicht aber durch directes Vermischen von Eiweiss und Säure erhalten werden.

„Schwefligsaures Acetyl", von Dr. Tommasi. Die Verbindung wird durch langsames Tröpfeln von Chloracetyl auf trockenes schwefligsaures Bleioxyd und darauf folgendes Destilliren erhalten. Acetyl-Schwefligsäure, $(C_2 H_3 O)_2 SO_3$, ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die durch Wasser unter Entbindung von schwefliger Säure und Bildung von Essigsäure zersetzt wird.

„Neue Darstellungsart des Toluen", von Dr. Tommasi. Setzt man zu einem kochenden Gemisch von Chlorbenzyl und Alkohol allmälig Zinkstaub in kleinen Portionen, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein und beim Destilliren des Gemischrückstandes wird ein Destillat erhalten, das auf Zusatz von Wasser ein farbloses Oel abscheidet. Das Oel erwies sich nach Siedepunkt, Analyse, Beobachtung seiner Eigenschaften als Toluen.

„Neuseeländisches Kauri-gummi", von M. M. P. Muir. Dieses von *Dammara australis* stammende Gummi ist bis zu 52 pCt in Weingeist, und ein wenig auch in Wasser löslich. Die weingeistige Lösung enthält Spuren von Bernstein- und Benzoësäure. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und wird von Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen. Bei trockener Destillation wird ein Oel erhalten, das beim Fractioniren eine zwischen 155° und 165° C. siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10} H_{20} O_7$ liefert.

---

249. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2861. C. W. Siemens, London. „Eisen- und Stahlfabrication."

Datirt 28. September 1872.

Das System ist im Wesentlichen das unter 3077/1871 patentirte, ausgenommen, dass im hier angegebenen Verfahren die Reduction der Erze und das Schmelzen, bezüglich Raffiniren, in einem Raume, der durch niedrige Scheidewände abgetheilt ist, vorgenommen werden.

2887. A. Chapman, London. „Concentration von Zuckersäften."

Datirt 1. Oktober 1872.

Die Pfannen, in denen die successiv vorschreitende Eindickung von Zuckersäften stattfindet, sind vertical übereinandergesetzt, so dass je eine nächst höhere Pfanne durch den, aus der untern abziehenden Dampf erhitzt wird.

2902. J. P. Davies, Liverpool. (Für J. Atkinson, Hamilton, Provinz Ontario, Canada.) „Pökeln von Schweinefleisch."

Datirt 2. Oktober 1872.

Die zu pökelnden Theile des frisch geschlachteten Thieres werden 36 Stunden lang in einem auf etwa 5° C. gekühlten Raum hängen gelassen, sodann schichtenweise mit zwischengelegtem Eis und Salz, in Kufen gepackt, hier 24 Stunden gelassen und nachher in die Beize gelegt, worin sie gleichfalls 24 Stunden bleiben. Man bringt dann wieder in den Kühlraum, diesmal 7 Tage, bestreut hierauf mit Salpeter und Salz, lässt das Fleisch abermals 7 Tage ruhen, salzt wieder und bringt die Pökeloperation mit Lagern des Fleisches für fernere 16 Tage in einem kühlen Orte zu Ende.

Sollen so gepökelte Schinken u. s. w. verpackt werden, so befreit man sie durch Waschen in Wasser von allem Salze, trocknet sorgfältig, reibt die äussern Flächen mit fein gepulvertem Alaun ein und hüllt die Stücke in mit Alaunlösung getränktes Manillapapier.

2913. H. B. Barnett und W. B. M. Stade, London. „Bleich- und Desinficirungsflüssigkeit."

Datirt 3. Oktober 1872.

Lösung von Bleichkalk wird mit soviel Natronlösung vermengt, dass aller Kalk als Carbonat niederfällt; darauf wird in die vom Präcipitate decantirte klare Lösung Kohlensäure bis zur vollständigen Ueberführung der Base in Bicarbonat geleitet. Die resultirende Flüssigkeit soll ein sehr wirksames, dabei aber doch mildes Bleichmittel, und gleichzeitig Desinficirungsflüssigkeit sein.

2930. Baron Alleyne, Alfreton, Engl. „Concentration von Zuckersäften."

Datirt 4. Oktober 1872.

Sechs oder mehr sehr flache Pfannen sind übereinander geschichtet und so construirt, dass ein fortwährender Abfluss von Saft aus einer obern Pfanne in eine untere stattfindet. Zwischen je zwei Pfannen liegen Röhren, durch welche Dampf circulirt. Aus der untersten Pfanne gelangt der concentrirte Saft in grössere Krystallisationsbottiche.

2934. H. B. Barnett und W. B. M. Stade, London. „Desinfectionsflüssigkeit."

Datirt 4. Oktober 1872.

Der unter 2918/1872 beschriebenen Flüssigkeit wird Lösung eines alkalischen Permanganates zugesetzt.

2941. G. Robbe, London. (Für J. M. Brunet, Dieppe, Frankr.) „Mittel gegen Klauenseuche."

Datirt 5. Oktober 1872.

Eine Mischung von

Kupfervitriol	250 Gramm.
Eisenvitriol	20 -
Galläpfelpulver	15 -
Wasser	1 Litre,

der nach Kochen und nachherigem Abkühlen 5 Gramm. Carbolsäure zugesetzt werden, soll auf die wunden Stellen aufgetragen, ein wirksames Mittel zur Heilung der Klauenseuche sein.

2943. E. J. Payne, Packwood, und W. Clarke, Dudley. „Stahlfabrikation."

Datirt 5. Oktober 1872.

Die Specialität des Verfahrens ist die Verwendung von Theerpech als Cementmaterial. Die Einigung der Pechkohle mit dem Eisen soll in viel kürzerer Zeit zu Stande kommen als beim Gebrauch irgend einer andern Kohlenstoffart. Die zu stählenden Artikel werden mit Pechpulver in eiserne Kästen eingebettet und einer nur mässigen Hitze ausgesetzt.

2959. W. Lorberg, London. „Darstellung von Seife."

Datirt 8. Oktober 1872.

Die folgenden zwei Seifen werden in dieser Specification patentirt:

Palmölseife:	Talg	50 Pfund
	Kokusnussöl	46 -
	Palmöl	4 -
	Aetzalkali, 40° B.	50 -
	Wasserglas, 40° B.	80 -
	Gluten	80 -
	Wasser	80 -
		240 Pfund

Harzölseife:	Talg	45 Pfund
	Kokusnussöl	45 -
	Harzöl	10 -
	Aetzalkali	56 -
	Wasserglas	50 -
	Gluten	80 -
	Wasser	80 -
		266 Pfund

Wasserglas und Gluten werden nach der Verseifung zugesetzt, und behufs dieser letztern werden die Fette auf bloss 40° C. erwärmt.

2964. H. Larkin, Theydon Gernon, A. Leighton, Liverpool, W. White, London. „Roheisengewinnung."

Datirt 1872.

Bei der hier beschriebenen Behandlung der Erze wird auf die folgenden zwei Punkte geachtet:

1. Die Menge der dem Erze zuzusetzenden Kohle ist genau äquivalent dem Sauerstoffe des Erzes.

2. Die Hitze sei nur so hoch, als eben für die Reduction erforderlich, nicht aber, dass das reducirte Material in Fluss gerathe.

Die Menge des Sauerstoffs wird durch Glühen einer Probe des Erzes in einem Strome von Wasserstoffgas bestimmt.

2974. B. Tanner, Liverpool. „Bereitung von Dünger-Phosphaten."

Datirt 9. Oktober 1872.

Verschiedene Methoden werden angeführt zur Umwandlung von Kalkphosphaten in entsprechende Alkalisalze; kaum irgend eine dürfte neu sein, es wäre denn das Vermengen einer salzsauren Lösung von Kalkphosphat mit Wasserglaslösung.

Die Lösungen der phosphorsauren Alkalien werden zur Trockne eingedampft und mit Blut, Shoddy, irgend welchen stickstoffhaltigen Körpern vermengt.

2982. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes, England. „Darstellung von Alkalien."

Datirt 10. Oktober 1872.

Das Verfahren mag wohl nur als eine Modification des Leblanc'schen angesehen werden und die Abänderung besteht in:

1. dem Zusatze von Eisenoxyd zu der mit dem Glaubersalze zu vermengenden Kohle;

2. dem Schmelzen, bezüglich Reduciren des Salzes in Schmelztiegeln, die am Boden mit Ausflusslöchern versehen sind, um den Abfluss der geschmolzenen Rohsoda zu gestatten.

Anstatt Eisenoxydes mag Mangan-, Zink- oder sonst ein passendes Metalloxyd zur Anwendung kommen.

2985. A. Ungerer, Simmering bei Wien. „Concentriren von Salzlösungen."

Datirt 10. Oktober 1872.

Die einzudickende Lösung wird in Reservoirs, die sich auf der Spitze hoher Thürme befinden und deren Boden siebartig gelöchert ist, gepumpt und von hier durch den mit Drahtseilen, Stangen und dergl. longitudinal ausgefüllten Thurm hinabströmen gelassen, während man gleichzeitig einen Strom heisser Luft (Verbrennungsgase u. s. w.) nach aufwärts leitet. Man fängt die am Fusse des Schachtes concentrirt anlangende Flüssigkeit in daselbst aufgestellten Kufen auf. Dieses Concentrationsverfahren eignet sich ganz besonders zur Behandlung der zum Kochen von Holzfaser benutzt gewesenen Laugen.

2988. J. Young, Kelly, Schottl: „Gewinnung von kohlensaurem Ammoniak."

Datirt 10. Oktober 1872.

Ammoniakalische Gaswässer werden, mit kohlensaurem Kalke vermengt, der Destillation unterworfen; das Ergebniss soll Ammoncarbonat sein.

[Die Specification widerspricht sich in mehreren Stellen. Anm. d. Ber.]

2989. J. Young; Kelly, Schottl. „Darstellung von Soda."
Datirt 10. Oktober 1872. P. P.

Kohlensäure wird in eine kochende Lösung von Schwefelnatrium geleitet.

3003. J. Steedman, Glasgow. „Reinigung von Rohessig."
Datirt 11. Oktober 1872.

Das zu reinigende Rohmaterial wird in Dampfform durch geschmolzenes Paraffin hindurchgeleitet; es soll in diesem alle seine Unreinigkeiten zurücklassen.

3032. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes, Engl. „Behandlung metallischer Sulfide."
Datirt 15. Oktober 1872.

Das in dem, in Pat.-Spec. 2989/1872 angegebenen Verfahren resultirende Eisen- oder Manganoxyd wird durch Liegenlassen an der Luft oxydirt und dann, behufs Abscheidung des Schwefels, mit Salzsäure behandelt.

Für gewisse Zwecke wird das Sulfid in nicht oxydirtem Zustande mit Säure behandelt.

---

250. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
(Bd. 172. Heft 2.)

Menschutkin, N. Ueber die Salze der Parabansäure. S. 73.
Derselbe. Notiz über oxalursaures Kalium und die Bestimmung der Alkalimetalle in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren. S. 89.
Schreder, Josef. Ueber die Oxydationsprodukte des Colophoniums und des Terpentinöls. S. 93.
Skalweit, Joh. Ueber die Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase. S. 102.
Bolas, T. Ueber Eisenoxydulanhydrosulfat. S. 106.
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig:
1. Doebner, Oscar. Ueber die Cyan- und Carboxylderivate des Diphenyls. S. 109.
2. Rügheimer, Leopold. Ueber den normalen Phenylpropylalkohol und das Allylbenzol. S. 122.
3. Fittig, Rudolph. Versuche zur Synthese des Allylbenzols. S. 132.
4. Fittig, R. und Mielck, W. H. Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsprodukte Piperinsäure und Piperidin. S. 134.

Griess, Peter. Ueber die Entschwefelung der Schwefelharnstoffbenzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid). S. 168.
Gustavson, M. G. Ueber den Vierfach-Jodkohlenstoff. S. 173.

II. Dingler's polytechnisches Journal.
(Bd. 212, Heft 3 und 4.)

Fischer, Ferd. Ueber Kesselstein und Kesselspeisewasser. S. 208.
Keiser und Schmidt in Berlin. Braunstein-Element vereinfachter Construction für Haustelegraphenbetrieb. S. 220.
Rabs, Josef in München. Universal-Gaslampe. S. 221.
Wittstein. Ueber farbiges Bleiweiss. S. 223.
Unger, B. Ueber den Ultramarin. S. 224.

III. Journal für praktische Chemie.

(Bd. 9. Heft 6, 7, 8.)

IV. Monatsbericht der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(März 1874.)

V. Archiv der Pharmacie.

(1874, März, April.)

VI. Zeitschrift für analytische Chemie.

(XIII. Jahrg. 1. Heft.)

VII. Comptes rendus.

(No. 19, 20, 21.)

VIII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 10, 11.)

Bourgoin, E. Note sur la purification de la cérébine. p. 482.
West Résumé d'un mémoire sur la cohésion. p. 488.
Phipson, T. L. Nouvelle note sur l'acide manganique. p. 485.
Favre. Recherches thermiques sur l'hydrogène. p. 486.
Favre. Réclamation relative à une note de M. J. Thompson. p. 487.
Jacquemin, E. Influence de la présence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs de l'aniline. p. 487.
Jacquemin, E. Le pyrogallol en présence des sels de fer (suite). p. 485.
Fordos. Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb. p. 489.

IX. Bulletin de l'Academie royale de Belgique.

(No. 4.)

Henry, Louis. Recherches sur les dérivés glycériques. p. 357.
Derselbe. Sur l'acide chloro-brômopropionique. p. 401.
Derselbe. Sur le radical propargyle. p. 403
Derselbe. Sur la lactide et la distillation sèche de l'acide lactique. p. 409.

X. Moniteur scientifique Quesneville.

(Juin.)

Kopp, E. Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne. p. 499.
Bibanow. Essai sur l'effet de différents réactifs sur quelques matières colorantes artificielles fixées sur laine, soie et coton. p. 509.
Pound. Fabrication du vinaigre d'alcool. p. 515.
Graham, J. Leçons sur la fabrication de la bière. p. 531.
Struve, H. Recherche de l'acide prussique. p. 538.

XI. Maandblad vor Natuurwetenschappen.

(No. 5.)

Mees, R. A. Een paar College-proeven.
Dibbits, H. C. Over de oplosbaarheid van bicarbonat potassac.
Derselbe. Jets over de spanning van het koolzuur in oplossingen van alkalische bicarbonaten.
Mijers, Jacob Bereiding van nitronaphtalin en nitrophtalin.

XII. Gazetta chimica italiana.

(fasc. IV.)

Pollacci, E. Del modo d' agire dello zolfo sul carbonato di calcio. p. 177.
Bellucci, G. Intorno all' azione del solfo sul carbonato calcico. p. 179.
Sestini, F. Analisi chimica di una pianta marina (*Posidonia oceanica*) usata in Liguria come concime. p. 187.
Schiff, U. Intorno ad alcuni derivati della fioretina. p. 181.

XIII. Journal of the Chemical society.

(May 1874.)

Perkin, W. H. On the action of bromine on alizarin. p. 401.
Meldola, R. and Donato Tommasi. On the action of trichloracetyl chloride on urea. p. 404.
Gladstone, J. H. and Tribe, A. Researches on the action of the copper zinc couple on organic bodies. Part V. On the bromides of the olefines. p. 406.
Tribe, A. The agglomeration of finely divided metals by hydrogen. p. 415.
Fuller Hargreaves, A. On the spontaneous combustibility of charcoal. p. 420.

XIV. The American Chemist.

(May 1874.)

Wurtz, Henry. Lignite from Disco Island on the West coast of Greenland. p. 401.
Scharples. On the extraction of grease from animal refuse and the utilization of the residue. p. 402.
Flagg, J. F. Nitrate of soda: its locality, mode of occurrence and methods of extraction. p. 403.

XV. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

(Bd. XXI. 5. Lief.)

Renesse, von. Die Explosionen schlagender Wetter auf der Zeche Neu-Iserlohn.
Hampe. Qualification wismuthhaltiger Bleie zur Bleiweissfabrikation.
Hampe. Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.
Engelhardt. Schutz gusseiserner Röhren gegen die Einwirkung saurer Wasser durch Cementüberzug.
Pietsch. Vorkommen von Zinkblende im Felde der Galmeigrube Cäcilie in Oberschlesien.

Preis-Ausschreibung.

Die „**Société hollandaise des sciences, à Harlem**" stellt folgende chemischen Preis-Aufgaben, deren Beantwortungen **vor dem 1. Januar 1876** einzusenden sind:

I. On demande des recherches exactes concernant le pouvoir dissolvant de l'eau et de l'eau chargée d'acide carbonique pour le gypse, le calcaire et la dolomie, à des températures et des pressions différentes, et dans le cas de la présence simultanée du sel marin et d'autres sels solubles très répandus dans la nature.

II. On demande des recherches exactes concernant le pouvoir dissolvant de l'eau et de l'eau chargée d'acide carbonique pour la silice et les silicates naturels les plus communs, à des températures et des pressions différentes, et dans le cas de la présence simultanée du sel marin et d'autres sels solubles très répandus dans la nature.

III. Il paraît résulter des travaux récents que les peptones de différentes matières albuminoïdes sont des mélanges de substances en partie déjà connues et en partie encore inconnues. On demande un examen critique de ces travaux, complété par des recherches personnelles sur la même question.

IV. On demande de nouvelles expériences concernant l'influence de la pression sur l'action chimique.

Für die folgenden chemischen Preisaufgaben sind die Beantwortungen **vor dem 1. Januar 1875** einzusenden:

I. Donner pour dix sortes de verre, de composition chimique connue: 1°. les coefficients de dilatation entre 0° et (au plus) 100° C., en ayant égard à l'influence de la trempe et de l'état de tension;

2°. les coefficients d'élasticité, avec indication exacte des températures; 3°. les indices de réfraction pour au moins dix points répartis sur toute l'étendue du spectre, également avec annotation précise de la température. *La médaille d'or et 150 florins.*

II. On demande de nouvelles expériences et observations concernant la question de savoir comment les matières albuminoïdes se forment et se déplacent dans la plante un résumé historique et critique des recherches antérieures devra précéder ce travail.

III. A mesure que le nombre des isomères connues augmente dans le domaine de la chimie organique, il devient de plus en plus désirable que la différence de constitution des isomères soit mise en relation avec leurs caractères physiques.

En conséquence, la Société demande de déterminer exactement la densité, le coefficient de dilatation, le point de fusion, le point d'ébuilition, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction et le pouvoir rotatoire spécifique d'au moins 20 combinaisons organiques, qui soient isomeres deux à deux et dont la constitution chimique soit connue.

IV. Les expériences de M. Regnault, concernant la chaleur spécifique de certains terpènes, et celles de M. Berthelot concernant le diamylène et le triamylène, ont montré que la chaleur spécifique des polymères d'une combinaison peut être égale à celle de la matière fondamentale qui leur donne naissance.

La Société demande que ces recherches soient étendues à un nombre aussi grand que possible d'autres combinaisons ayant entre elles les mêmes rapports, afin de décider si le fait observé par M. Regnault et M. Berthelot peut, ou non, être élevé au rang de loi générale.

V. Soumettre la constitution du tétraphénol et de ses dérivés à une étude approfondie, qui permette de porter un jugement sur l'hypothèse de M. Limpricht concernant l'existence d'une série de matières aromatiques à noyau composé de 4 atomes de carbone.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste; au choix de l'auteur, soit en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, soit en une somme de *cent-cinquante florins;* une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *allemand* (mais non en caractères allemands), *français*, *latin*, *anglais* ou *italien*, doivent être accompagnés d'un billet cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur E. H. von Baumhauer, à Harlem.

Berichtigungen:

No. 4.	Seite 199,	Zeile 14	lies: „Griffith Evans Abbot" statt: „Abbot Griffith."
No. 9.	- 725,	- 22	v. o. lies: „Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 200°" statt: „Erhitzen desselben auf 200°."
-	- 725,	- 4	v. u. lies: „Ob die ersteren Körper" statt: „Ob diese Körper."
-	- 725,	- 9	v. o. lies: „während 2 Stunden auf 250° erhitzt worden war" statt: „während 2 Stunden erhitzt worden war."
-	- 739,	- 15	v. o. lies: „Jod" statt: „Kobalt."
-	- 740,	- 1	v. u. lies: Regnauld" statt: „Regnault."
-	- 741,	- 12	v. u. lies: „Chromeisenerzsteatit" statt: „Chromeisenerzstratit."
-	- 742,	- 10	v. o. lies: „Drahtsiebe" statt: „Drahtsieben."
	- 742,	- 28	v. o. lies: „Severance" statt: „Leverance."
-	- 742,	- 32	v. o. schalte ein: „geglüht" nach: „Schmiedefeuer."
-	- 743,	- 7	v. u. lies: „Jubbulpore" statt: „Jubbulporn."
-	- 743,	- 16	
-	- 744,	- 22	v. o. lies: „temperirter" statt: „temporirter."

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juni.

Sitzung vom 22. Juni 1874.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung zeigt der Vorsitzende an, dass der Präsident der Gesellschaft, Hr. Rammelsberg, ihn beauftragt habe, während der nächsten Wochen für ihn einzutreten, da längeres Unwohlsein es ihm wünschenswerth mache, seine Ferienreise in diesem Jahre etwas früher als gewöhnlich zu beginnen. Indem er, dem Wunsche des Hrn. Rammelsberg Folge leistend, den Vorsitz übernehme, glaube er im Sinne der Versammlung zu sprechen, wenn er dem Wunsche und der Hoffnung Ausdruck leihe, dass der verehrte Präsident der Gesellschaft auf seiner Reise schnell die nöthige Erholung finden möge, damit wir ihn recht bald in gewohnter Frische an dieser Stelle wieder begrüssen können.

Darauf wurden gewählt:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren.

A. Stutzer, Assistent a. d. K. K. Hochschule für Bodencultur in Wien,

John Millar Thomson, Kings College in London,

S. Cabot jun., Park Square, Boston, Mass. U. S. A.,

R. Wippermann, Assistent am chem. Institute in Marburg,

A. Hock, stud. phil. in Schiltigheim bei Strassburg i./E.,

Ad. Ott, Laboratorium des Polytechnicums in Zürich,

Dr. Balthasar Coráy, Chemiker in der chem. Fabrik in Oravicza (Banat).

Der Präsident glaubt, es werde viele Mitglieder der chemischen Gesellschaft interessiren, zu erfahren, dass sich im Laufe der letzten Wochen in Berlin ein Deutscher Patentschutz-Verein gebildet habe. Unter den Auspicien des Hrn. Werner Siemens sei zu dem Ende im Laufe des vorigen Monats ein provisorisches Comité zusammengetreten, welches durch ein an die bedeutenderen Industriellen Deutschlands gerichtetes Schreiben zur Bildung eines solchen Vereins eingeladen habe. In einer am 28. Mai erfolgten zahlreich besuchten Versammlung habe sich der Verein definitiv constituirt und Hrn. W. Siemens zum Präsidenten erwählt. Der Zweck des Vereins erhelle am besten aus der von dem provisorischen Comité erlassenen Aufforderung zum

Beitritt und er glaube im Interesse nicht sowohl des neuen Vereins, sondern vieler Mitglieder der chemischen Gesellschaft zu handeln, wenn er um Erlaubniss bitte, dieses Schreiben dem Protocoll der Sitzung einverleiben zu dürfen.

Deutscher Patentschutz-Verein.

„Während der deutsche Handel von den Schranken der Sonder-Gesetzgebung durch gemeinsames Handels- und Wechselrecht befreit, der Verkehr durch einheitliche Gesetze der freien Entwickelung entgegen geführt wird, besteht das grösste Hinderniss des Aufschwunges der deutschen Industrie, das deutsche systemlose und irrationelle Patentwesen, noch unverändert fort.

Jedes deutsche Land oder Ländchen ertheilt, unbekümmert um die Interessen der Gesammt-Industrie, eigene Patente von kürzerer oder längerer Dauer zumeist auf Grund von Prüfungen, die nur selten von wirklich competenten Personen ausgeführt werden, und gegen deren Ausfall weder dem Erfinder noch dem betheiligten Fabrikanten eine Berufung freisteht.

Die Titel der bewilligten Patente werden bekannt gemacht, während der Gegenstand des Patentes, die durch dasselbe gegen unerlaubte Anwendung geschützte Erfindung selbst in den meisten Ländern Geheimniss bleibt.

Die Industrie ist diesen geheimen Patenten gegenüber in einer sehr nachtheiligen Lage. Findet der Patentinhaber es nicht vielleicht selbst seinem Interesse gemäss, seine Erfindung bekannt zu machen, oder hat er nicht gleichzeitig Patente in andern Ländern genommen, welche eine rationellere Patentgesetzgebung haben und durch die Veröffentlichung der Patentspecificationen die Erfindung bekannt machen, so bleibt dem Fabrikanten, dessen Gewerbebetrieb vielleicht wesentlich durch die patentirte Erfindung in Mitleidenschaft gezogen wird, nur übrig, den Erfinder selbst zum Richter darüber zu machen, was den wirklichen Inhalt seines Patentes bildet.

Ist die Erfindung nicht neu und greift das Patent störend in schon bestehende Fabrikationszweige ein, wie häufig der Fall ist, so ist dem durch dasselbe benachtheiligten Fabrikanten in den meisten Staaten der Rechtsschutz gegen einen solchen Eingriff in seinen Gewerbebetrieb versagt, und es bleibt ihm nur die schwierige Aufgabe, von derselben Behörde, welche das Patent ertheilt hat, auch dessen Annullirung zu erwirken.

Andererseits bringen diese geheimen und ungeregelten deutschen Patente auch dem Erfinder selbst nur in seltenen Fällen wirklichen Nutzen.

Wichtige, umgestaltende, auf ganze Fabrikationszweige einwirkende Erfindungen bedürfen fast immer einer längeren Zeit und ansehn-

licher Mittel, um zur praktischen Brauchbarkeit ausgebildet zu werden. Der Erfinder ist nur selten in der Lage, diesen Ausbildungsprocess selbst durchführen zu können. Ebenso wenig ist unter den obwaltenden Verhältnissen in der Regel der Fabrikant hierzu bereit, weil die kurze, unsichere und ungleiche Dauer der Patente in den verschiedenen deutschen Ländern ihm keine begründete Aussicht auf entsprechenden Nutzen für die von ihm zu bringenden Opfer gewährt.

Die Erfahrung lehrt denn auch, dass wichtige Erfindungen in Deutschland nicht die nöthige Unterstützung fanden, und unfruchtbar blieben, bis sie im Auslande ihre Ausbildung erhalten hatten und von dort wieder importirt wurden. Es kann sogar leider als Regel betrachtet werden, dass wichtige deutsche Erfindungen nicht zuerst in ihrem Vaterlande, sondern in England, Frankreich und anderen concurrirenden Ländern, mit geordneter Patentgesetzgebung eingeführt wurden, weil sie dort mehr Unterstützung und bessere Aussichten für Verwerthung finden, als in der Heimath.

Es ist unverkennbar, dass diese Verhältnisse die heimische Industrie, welche mit der Concurrenz des Auslandes schwer zu kämpfen hat und sich in vielen Zweigen den ihr gebührenden Platz erst noch erobern soll, im höchsten Grade schädigen, da sie den Gewerbebetrieb unsicher machen und stören, die Ausbildung wichtiger Erfindungen nicht fördern, sondern hemmen, und dieselben, in der Regel sammt den Erfindern, aus dem Lande treiben.

Wie unendlich schwer es aber ist, einen Vorsprung, den das Ausland durch frühere Einführung verbesserter Fabrikations-Methoden u. s. w. einmal gewonnen hat, später wieder einzuholen, dass bedarf keines weiteren Nachweises.

Durch Artikel IV. der deutschen Reichs-Verfassung ist eine einheitliche deutsche Patentgesetzgebung verheissen, und dadurch gleichzeitig die Unhaltbarkeit des gegenwärtigen systemlosen und irrationellen Patentwesens im deutschen Reiche anerkannt.

Wenn trotzdem immer noch keine Aussicht besteht, dass diese Verheissung der Reichs-Verfassung zur Ausführung kommt, so hat dies wohl hauptsächlich darin seinen Grund, dass die Ansichten über den Nutzen von Erfindungspatenten überhaupt, sowie über die Möglichkeit einer Patentgesetzgebung, welche die Erfindungs-Thätigkeit fördert und sie der heimischen Industrie nützlich macht, ohne dieselbe ungebührlich zu beengen und durch ausschliessliche Berücksichtigung der Interessen der Erfinder zu schädigen — sich im Publikum wie in den gesetzgebenden Faktoren diametral entgegen stehen.

Während es von der einen Seite als ein volkswirthschaftliches Axiom hingestellt wird, dass Erfindungspatente Monopole seien, die weder dem Publikum noch den Erfindern nützen und im Interesse der wirthschaftlichen Freiheit ganz beseitigt werden müssten, wird von

der anderen Seite das Eigenthumsrecht des Erfinders an seiner Idee ausschliesslich betont, und es als Pflicht des Staates hingestellt, dies geistige Eigenthum in gleicher Weise wie das materielle zu schützen.

Die Unterzeichneten, welche als Inhaber oder Dirigenten grösserer industriellen Unternehmungen oder durch ihren sonstigen persönlichen Wirkungskreis ein besonderes Interesse an der gedeihlichen Entwickelung der deutschen Industrie haben, gehören keiner dieser extremen Richtungen an. Sie sind der Ansicht, dass eine gute Patentgesetzgebung ein wichtiges, ja unentbehrliches Mittel ist, um neue, technisch verwerthbare Gedanken schnell bekannt zu machen, auszubilden und einzuführen und dass dadurch der technische Fortschritt, von dem das materielle Wohl der Gesellschaft jetzt wesentlich abhängt, gesichert und belebt wird.

Wir meinen aber, dass diese Gesetzgebung als Ziel und Inhalt in erster Linie die Förderung der Industrie und nicht das einseitige Erfinderrecht im Auge haben und letzteres nur soweit schützen muss, als es nöthig ist, um den Fortschritt lebendig zu erhalten und die neuen Ideen der heimischen Industrie vorzugsweise, oder doch gleichzeitig mit der anderer Länder zuzuführen. Wir meinen ferner, dass den Erfindungspatenten der Charakter hemmender und lästiger Monopole möglichst zu nehmen, dabei aber den Erfindern die Aussicht auf reichen Lohn für gute Erfindungen zu erhalten sei.

Wir verkennen nicht, dass eine derartige Patentgesetzgebung nicht ohne eine lästige Beschränkung der freien Bewegung der Industrie durchzuführen ist, glauben aber, dass eine rationelle Gesetzgebung diesen Nachtheil, den wir für ein unvermeidliches, dem industriellen Fortschritte zu bringendes Opfer halten, von dem das mächtige deutsche Reich sich nicht ausschliessen darf — sehr vermindern kann.

Die nothwendigen Grundlagen für eine solche Patentgesetzgebung sind zwar schon vielfach besprochen und neuerdings durch die englische Parlaments-Enquete über die Patentgesetzgebung und die Verhandlungen des Wiener internationalen Patentcongresses weiter geklärt, es hat dies aber in Deutschland bisher nicht ausgereicht, um in weiteren Kreisen ein Verständniss dieser wichtigen Frage herbeizuführen.

Wir glauben, dass dies am Besten durch Bildung eines Vereins geschehen wird, dessen Aufgabe es ist, die Patentgesetzgebungsfrage durch Discussion in Versammlungen, durch die Presse und andere Mittel zu klären und dadurch ein Einverständniss über die Erfordernisse einer guten Patentgesetzgebung herbeizuführen.

Wir fordern daher alle Freunde der Industrie und namentlich die Gewerbetreibenden, welche bei der Frage besonders interessirt sind, hierdurch auf, sich an der Bildung eines Deutschen Patentschutz-Vereins zu betheiligen."

Der Präsident bemerkt schliesslich, dass Beitrittserklärungen an Hrn. Werner Siemens, 94. Markgrafenstrasse zu richten seien.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Festschrift zur Einweihung des Bernoullianums. 1) Hagenbach: Aphorismen zur Molecularphysik. 2) Piccard: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel. (Geschenk des Hrn. Piccard.)

S. Sieber: *Lettre de Jean Bernoulli à Jean Jacques de Mairan.* (Geschenk des Hrn. Piccard.)

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, herausgegeb. von Rudolf Wagner. Jahrg. 1871; Jahrg. 1873.

Annual report of the board of regents of the Smithsonian Institution. Washington 1873.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 23, 24.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1874. März, April.

Deutsche Industriezeitung. No. 24, 25.

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 12.

Revue scientifique. No. 50; 51.

Revue hebdomadaire de Chimie. No. 21, 22.

Gazetta chimica italiana. Fasc. V.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 5.

Comptes rendus. No. 23.

Mittheilungen.

251. W. Lossen: Ueber die Identität des Phenylcarbamidols mit dem Diphenylharnstoff.

(Eingegangen am 13. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden gehaltenen Vortrag, dessen Inhalt in diese Berichte VI, S. 1392 übergegangen ist, habe ich Mittheilungen über ein Zersetzungsprodukt der Dibenzhydroxamsäure gemacht, welches ich für einen bisher unbekannten Körper hielt und mit dem Namen Phenylcarbamidol benannte. Die Zusammensetzung dieses Körpers drückte ich durch die Formel $N_3 C_{19} H_{19} O$ aus, habe aber schon damals bemerkt, dass die Analysen auch die Formel $N_3 C_{18} H_{17} O$ zuliessen. Die weitere Untersuchung des Phenylcarbamidols, welche, wie die anfängliche, durch Hrn. stud. Rotermund in meinem Laboratorium ausgeführt wurde, ergab, dass keine von den beiden angenommenen Formeln richtig ist, dass vielmehr die Formel $N_2 C_{13} H_{12} O$ die Zusammensetzung des fraglichen Körpers ausdrückt:

Es verlangt:

	$N_3 C_{19} H_{19} O$.	$N_3 C_{18} H_{17} O$.	$N_2 C_{13} H_{12} O$.
Kohlenstoff	74.75	74.23	73.58
Wasserstoff	6.23	5.84	5.66
Stickstoff	13.77	14.43	13.21.

Die Formel $N_3 C_{18} H_{17} O$ lässt sich mit der Bildung und Umsetzung des sogen Phenylcarbamidols nicht in Einklang bringen. Ein Körper $N_3 C_{19} H_{19} O$ würde sich aus dibenzhydroxamsaurem Kalium bilden nach der Gleichung:

$$3N(C_7 H_5 O)_2 KO + 2H_2 O = N_3 C_{19} H_{19} O + 2CO_2 + 3C_7 H_5 O_2 K \quad (a),$$

und sich durch Wasseraufnahme zersetzen nach der Gleichung:

$$N_3 C_{19} H_{19} O + H_2 O = 3NH_2 (C_6 H_5) + CO_2 \quad (a').$$

Für $N_2 C_{13} H_{12} O$ dagegen werden Bildungs- und Zersetzungsgleichung sein:

$$2N(C_7 H_5 O)_2 KO + H_2 O = N_2 C_{13} H_{12} O + CO_2 + 2C_7 H_5 O_2 K \quad (b),$$

und

$$N_2 C_{13} H_{12} O + H_2 O = 2NH_2 (C_6 H_5) + CO_2 \quad (b').$$

Qualitativ wären also die bei Bildung und Zersetzung beider Körper entstehenden Produkte ganz dieselben, und habe ich in dieser Beziehung nichts an meinen früheren Angaben zu ändern. Hr. Rotermund hat nun nachgewiesen, dass die Menge der bei der Bildung, wie bei der Zersetzung des fraglichen Körpers entstehenden Kohlensäure nicht den Gleichungen (a) und (a'), sondern den Gleichungen (b) und (b') entspricht. Damit ist die, übrigens auch durch eine grössere Zahl von Analysen bestätigte Formel $N_2 C_{13} H_{12} O$ für das Umsetzungsprodukt der Dibenzhydroxamsäure bewiesen.

Diese Formel ist die des Diphenylharnstoffs; ein Vergleich mit nach Baeyer's Methode (Ann. Chem. u. Pharm. 131, 251) dargestelltem Diphenylharnstoff erwies, dass das Umsetzungsprodukt der Dibenzhydroxamsäure identisch mit diesem ist.

Die von mir als Aniscarbamidol bezeichnete Verbindung (l. c.) behält natürlich auch nicht die Formel $N_3 C_{22} H_{25} O_4$; sie ist vielmehr ein Harnstoff $N_2 C_{15} H_{16} O_3 = CO\begin{cases} NH\cdots C_6 H_4\cdots OCH_3 \\ NH\cdots C_6 H_4\cdots OCH_3 \end{cases}$

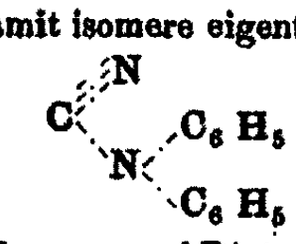
Die Carbamidole bilden keine eigenthümliche, bisher unbekannte Klasse von Verbindungen; die Carbamidole sind Carbamide.

Heidelberg, 11. Juni 1874.

252. W. Weith: Ueber Tetraphenylguanidin und Diphenylcyanamid.

(Eingegangen am 15. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Diphenylsulfoharnstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung des diphenylirten Cyanamids entsteht, die ihren Reactionen nach als Carbodiphenylimid, $C\begin{matrix}\diagup N C_6 H_5 \\ \diagdown N C_6 H_5\end{matrix}$ zu betrachten ist. Gleichzeitig sprach ich die Vermuthung aus, dass das damit isomere eigentliche Diphenylcyanamid,



bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin entstehen möge. Versuche in dieser Richtung versprachen Aufklärung über die noch immer zweifelhafte Natur der substituirten Cyanamide und des Cyanamids selbst; sie ergaben, dass unter gewissen Umständen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin ein allerdings polymerisirtes Diphenylcyanamid von der erwähnten Structur entsteht, während unter anderen Bedingungen symmetrisches Tetraphenylguanidin, das erste tetrasubstituirte Guanidin, sich bildet.

Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin.

Auf eine Benzollösung des Diphenylamins ist gasförmiges Chlorcyan ohne wahrnehmbare Einwirkung; eine mit dem Gas gesättigte Lösung hatte selbst nach einem halben Jahre den stechenden Chlorcyangeruch beibehalten, und es hatte sich aus derselben keine Spur von salzsaurem Salze ausgeschieden. Auf geschmolzenes Diphenylamin wirkt dagegen Chlorcyan sehr energisch schon bei der Temperatur des Wasserbades ein, der Geruch des Chlorcyans verschwindet sofort, die Masse färbt sich violett, dann blau, gleichzeitig bildet sich ein federartiges Sublimat. Wird die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, so enthält die Reactionsmasse neben intactem Diphenylamin das Chlorhydrat des Tetraphenylguanidins; bei höherer Temperatur findet sich neben einer kleinen Menge der neuen Basis ein polymeres Diphenylcyanamid in beträchtlicher Quantität.

Tetraphenylguanidin, $CN_3(C_6H_5)_4H$. Zur Darstellung dieser Basis wurde in Diphenylamin, das im Oelbade auf 150—170° erhitzt wurde, während einiger Stunden reines Chlorcyangas eingeleitet; die dunkel gefärbte Reactionsmasse wurde in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und zur Abscheidung des unveränderten Diphe-

nylamins in viel Wasser gegossen. Die filtrirte, stark eingedampfte Lösung schied beim Erkalten eine Oelschicht ab, die allmälig zu grossen Krystallen von salzsaurem Tetraphenylguanidin erstarrte. Aus dem wiederholt umkrystallisirten Salze wurde die Basis durch Natron gefällt und zur völligen Reinigung mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt. Die Analyse stimmte zur Formel des Tetraphenylguanidins

	Gefunden.	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3$.
Kohlenstoff	82.50 und 82.55	82.64
Wasserstoff	5.87 und 5.81	5.78.

Das Tetraphenylguanidin krystallisirt in ziemlich grossen, wohlausgebildeten, lebhaft diamantglänzenden, farblosen, oktaëdrischen Formen, die, wie Hr. Professor Kenngott gütigst mittheilte, dem orthorhombischen System angehören. Sie stellen Pyramiden dar, mit denen bisweilen noch Quer- und Längsflächen combinirt sind. Ist die Basis noch nicht ganz rein, so scheidet sie sich aus Ligroin als amorphe harzige Masse ab.

Das Guanidin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sein Schmelzpunkt [1]) liegt bei 130—131°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des salzsauren Salzes und der daraus abgeschiedenen Basis wurden Fractionen erhalten, deren Schmelzpunkt genau mit dem angegebenen zusammenfiel.

Aus den Lösungen seiner Salze durch Natron gefällt, erhält man das Tetraphenylguanidin als äusserst voluminösen, amorphen, weissen Niederschlag, der nach kurzer Zeit auf etwa $\frac{1}{10}$ seines Volumens zusammenschrumpft und auch nach dem vollständigsten Auspressen beim mässigen Erhitzen auf dem Wasserbade Wasser abgiebt, dabei sich in eine zunächst harzige, später krystallinisch erstarrende Masse verwandelnd. Dieses Verhalten entspricht vollständig dem des α-Triphenylguanidins. Die Salze des Tetraphenylguanidins sind meist schwer löslich in Wasser und durchgängig gut krystallisirend.

Salzsaures Tetraphenylguanidin, $CN_3(C_6H_5)_4H.ClH$, (gef. 9.08 und 9.11 pCt. HCl, ber. 9.13 pCt.) wird erhalten durch Lösen der Basis in Salzsäure und starkes Eindampfen; es scheidet sich beim Erkalten zunächst als Oel ab, das langsam zu grossen salpeterähnlichen, büschlig gruppirten Krystallen erstarrt. Durch Einwerfen eines Krystallsplitters erstarrt das Oel fast momentan. Verweilen die Krystalle längere Zeit in der Mutterlauge, dann gehen sie in grosse, dicke, glasglänzende, wahrscheinlich rhombische Tafeln über. Das Salz enthält 5 Moleküle Wasser (gef. 18.42, ber. 18.58 pCt. H_2O), die theilweise sehr rasch, schon beim Liegen an der Luft, entweichen.

[1]) Die Schmelzpunkte der symmetrischen phenylirten Guanidine nehmen mit der Anzahl der Phenylgruppen ab. Diphenylguanidin 147°, Triphenylguanidin 143°, Tetraphenylguanidin 130°.

Durch Wasserverlust tritt Verwitterung und Zerfall der glänzenden Krystalle zu amorphem weissem Pulver ein. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats reagirt neutral. Salzsäure bringt in der concentrirten Lösung einen anfangs milchigen, später nadlig-krystallinischen Niederschlag hervor. Eisenchlorid fällt die Lösung des Chlorhydrats rostfarben, nach längerer Zeit verwandelt sich der Niederschlag in grosse gelbe hexagonale Tafeln eines Eisendoppelsalzes.

Platindoppelsalz, $2[CN_3H(C_6H_5)_4HCl].PtCl_4$, (gefunden bei Präparaten verschiedener Darstellung: 17.28, 17.47, 17.38, 17.41 pCt. Platin, berechnet 17.38 pCt.) entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrates als hellgelber Niederschlag, der sich in siedendem Alkohol, wenn auch schwierig, löst und beim Erkalten in schönen gelben glänzenden Blättchen auskrystallisirt.

Salpeters. Tetraphenylguanidin, $CN_3H(C_6H_5)_4.HNO_3$.

	Gefunden.	Berechnet.
Salpetersäure[1])	14.34 pCt.	14.78 pCt.

Das Nitrat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumnitrat oder von Salpetersäure zu einer Lösung des Chlorhydrates als weisser Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die Verbindung in farblosen, langen, atlasglänzenden, oft büschelig gruppirten Nadeln. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser; in einer nur halbprocentigen Chlorhydratlösung erzeugt Salpetersäure sofortige weisse Fällung. Nach eintägigem Stehen scheidet sich sogar Nitrat aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung aus, die nur 0.8 pro Mille salzsaures Tetraphenylguanidin enthält.

Aus einer fünfprocentigen Lösung des Chlorhydrates fällt Schwefelsäure einen weissen in heissem Wasser löslichen und daraus in feinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag des Sulfats.

Jodkalium scheidet aus der gleichen Lösung das Jodhydrat der Basis ab, das aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln anschiesst.

Tetraphenylguanidinchlorat ist so schwer löslich, dass es aus einer einprocentigen Lösung des salzsauren Salzes durch Kaliumchlorat als weisser aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salz in der Kälte schön ziegelroth, während die Flüssigkeit eine zunächst violette, später blaue Färbung annimmt.

Chromsaures Kalium bringt in den Lösungen der Tetraphenylguanidinsalze einen amorphen hellgelben Niederschlag hervor.

---

[1]) Die Salpetersäure wurde durch Kochen des Nitrats mit Baryt, Ausfällen des Ueberschusses mit Kohlensäure und Bestimmung des gelösten Baryts ermittelt.

Chlorwasser sowie Chlorkalk bewirken in der Lösung des salzsauren Salzes dicke weisse Niederschläge.

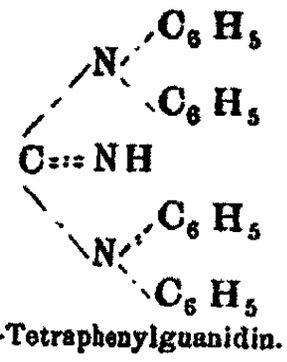
Concentrirte Schwefelsäure löst die reine Basis in der Kälte farblos, beim Erhitzen färbt sich die Lösung roth-violett.

Schwefelkohlenstoff wirkt selbst bei 180° nicht auf Tetraphenylguanidin ein.

Constitution des Tetraphenylguanidins.

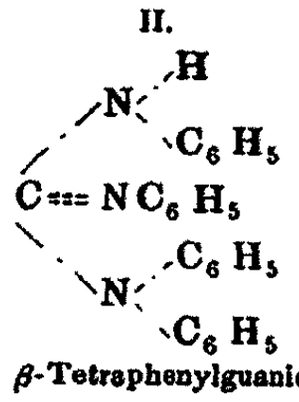
Die Theorie lässt nur zwei isomere tetrasubstituirte Guanidine zu; dem Einwirkungsprodukte des Chlorcyans auf Diphenylamin muss also eine der nachstehenden Formeln zukommen:

I.



α-Tetraphenylguanidin.

II.



β-Tetraphenylguanidin.

Die Frage nach der Constitution der neuen Basis lässt sich leicht durch das Studium ihres Verhaltens zu Kaliumhydrat und wässeriger Salzsäure entscheiden. α-Tetraphenylguanidin muss unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin zerfallen, während die isomere Verbindung unter gleichen Bedingungen Kohlensäure, Anilin und Diphenylamin liefern wird. Der Versuch bewies, dass die Basis zweifellos nach Formel I. constituirt ist.

Verhalten des Tetraphenylguanidins zu Kaliumhydrat.

Reines aus wiederholt umkrystallisirtem Chlorhydrate abgeschiedenes Tetraphenylguanidin wurde mit festem Kaliumhydrat im Paraffinbade erhitzt. Schon bei 200° begann die Zersetzung; es entwickelte sich reichlich Ammoniak, und es destillirte ein farbloses Oel, das bald vollständig zu weissen Krystallen erstarrte. Die sich entwickelnden Dämpfe wurden in salzsaures Wasser geleitet, die darin ungelöst bleibende Krystallmasse erwies sich als völlig reines Diphenylamin (gef. 85.19 C und 6.60 H, ber. 85.20 C und 6.51 H). Schmelzpunkt 54°. Das Präparat hatte alle Eigenschaften und gab ausnahmslos alle bekannten, so charakteristischen Reactionen des Diphenylamins (Verhalten zu Salpetersäure, zu Schwefelsäure in der Hitze und Kälte, zu Schwefelsäure und Kaliumnitrit u. s. w.). Die salzsaure Flüssig-

keit wurde zur Entfernung gelöster Diphenylaminspuren [1]) mit Aether ausgeschüttelt und mit grösster Sorgfalt auf Anilin geprüft, aber es konnte darin durch Chlorwasser und durch Kaliumchromat auch nicht die geringste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Auch durch Chloroform und alkoholisches Kali war in ihrem Verdampfungsrückstand durchaus kein Anilin aufzufinden, dagegen enthielt die salzsaure Lösung eine ansehnliche Menge von Salmiak, der durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und die Zusammensetzung des Platinsalzes (gef. 44.18, ber. 44.30 pCt. Pt) erkannt wurde. Ueberdies wurde das Ammoniak durch die bekannten Reactionen, Verhalten zu Nessler's Reagenz, zu Lakmus, Kupfervitriol und Mercuronitrat, mit Sicherheit constatirt.

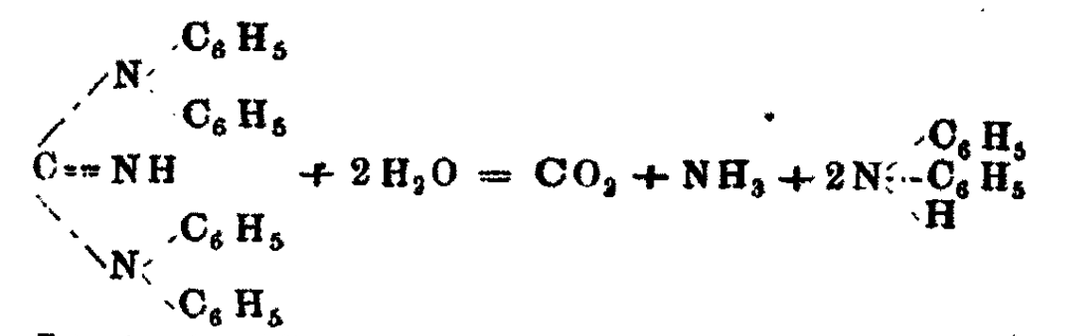
Verhalten des Tetraphenylguanidins zu wässeriger Salzsäure.

Zur directen Nachweisung der bei der Spaltung des Tetraphenylguanidins unter Wasseraufnahme auftretenden Kohlensäure wurde die im vorigen Versuche durch Kaliumhydrat bewirkte Zersetzung auch durch Salzsäure vollzogen. Bei 250—260° war die Zersetzung der reinen Basis durch concentrirte Salzsäure nur sehr unvollständig; sie wurde vollendet durch zweistündiges Erhitzen auf 330—340°. Das Versuchsrohr enthielt eine gefärbte Krystallmasse; beim Oeffnen entwichen beträchtliche Mengen eines geruchlosen nicht brennbaren Gases, das an seinem Verhalten zu Barytwasser als Kohlendioxyd erkannt wurde. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess die ätherische Flüssigkeit ein krystallinisch erstarrendes Oel, das nach einmaliger Destillation als farblose blättrig krystallinische Masse erhalten wurde, die alle Eigenschaften des reinen Diphenylamins besass. Schmelzpunkt 54°. Die Identität wurde überdies durch sämmtliche Diphenylaminreactionen festgestellt.

Die vom Diphenylamin befreite salzsaure Lösung wurde mit derselben Sorgfalt wie bei den vorigen Versuchen auf Anilin geprüft, und dessen völlige Abwesenheit constatirt. Dass sich auch bei der Zersetzung durch Salzsäure Ammoniak gebildet hatte, wurde durch die Eigenschaften und Reactionen des aus der salzsauren Verbindung freigemachten Gases wie im vorigen Falle nachgewiesen.

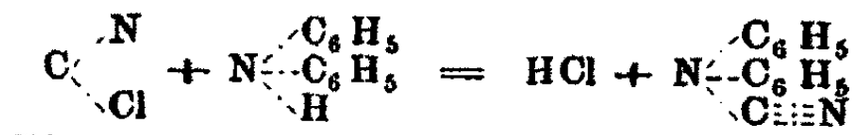
Das Verhalten der Basis zu Kaliumhydrat und zu Salzsäure beweist, dass dasselbe, wie das α-Triphenylguanidin, die Benzolreste *symmetrisch im Molekül vertheilt enthält und deshalb als symmetrisches* oder α-Tetraphenylguanidin bezeichnet werden kann. Die beiden Reactionen finden ihren Ausdruck in der Gleichung:

[1]) In salzsäurehaltigem Wasser sind geringe Mengen von Diphenylamin löslich, können indessen der Flüssigkeit leicht durch Aether entzogen werden.

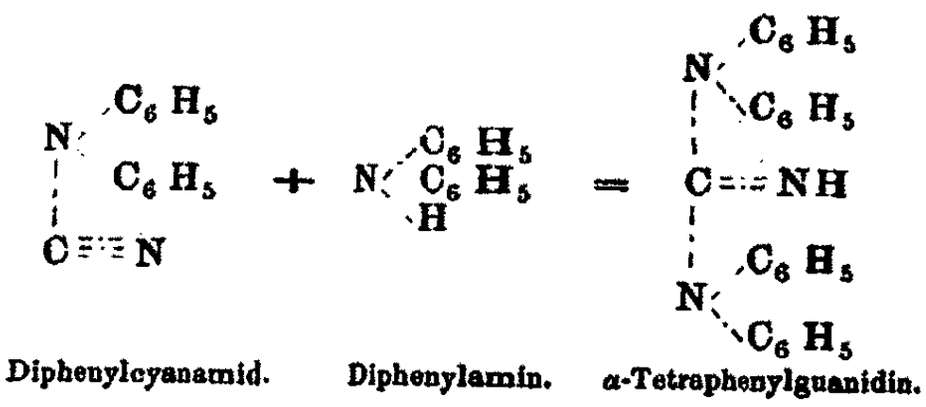


α-Tetraphenylguanidin. Diphenylamin.

Die Bildung des Tetraphenylguanidins aus Diphenylamin und Chlorcyan beruht auf der Substitution von Wasserstoff durch Cyan im Diphenylamin und der darauf folgenden Addition eines zweiten Diphenylaminmoleküls an das zunächst entstehende Diphenylcyanamid.



Chlorcyan. Diphenylamin. Diphenylcyanamid.



Diphenylcyanamid. Diphenylamin. α-Tetraphenylguanidin.

Polymeres Diphenylcyanamid.

Bei einer Darstellung von Tetraphenylguanidin war das Diphenylamin, in welches Chlorcyangas geleitet wurde, durch ein Versehen über 250° erhitzt worden; die Reactionsmasse enthielt in diesem Falle neben unverändertem Diphenylamin nur sehr wenig Basis, dagegen sehr beträchtliche Mengen eines in kleinen Blättchen krystallisirenden Körpers, der durch Behandeln mit heissem Alkohol leicht farblos und rein erhalten werden konnte. Seine Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_{10}N_2$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	80.20	80.41
Wasserstoff	5.25	5.15
Stickstoff	14.75	14.34.

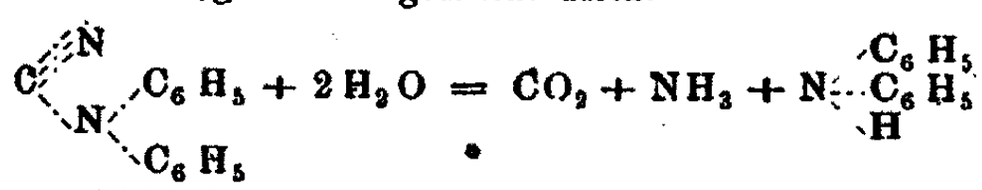
Die Zusammensetzung des neuen Körpers ist also dieselbe, wie die des vor Kurzem von mir beschriebenen Entstehungsproduktes des Sulfocarbanilids des Carbodiphenylimids. Von letzterem unterscheidet er sich sehr wesentlich sowohl durch seine Eigenschaften als auch

durch Reactionen. Die später zu beschreibenden Versuche zeigen, dass der Verbindung die Formel $CN.N(C_6H_5)_2$ zukommt, und sie deshalb als Diphenylcyanamid zu bezeichnen ist. Die Verbindung krystallisirt in wohlausgebildeten, lebhaft glänzenden, stumpfen Rhomboëdern. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei 292° gefunden. Das Diphenylcyanamid ist unlöslich in Wasser, wird auch von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nur spurweise aufgenommen. In heissem Terpentinöl löst es sich etwas und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Bei sehr hoher Temperatur lässt es sich theilweise unzersetzt destilliren, zum Theil zerfällt es dabei unter Bildung von Kohle, Benzonitril u. s. w. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphenylcyanamid mit prächtig jodvioletter Färbung (dieselbe Reaction zeigt die Sulfosäure des Diphenylamins).

Constitution des Diphenylcyanamids.

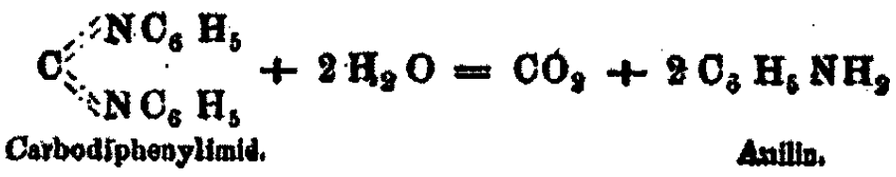
Die Entstehung der Verbindung aus Diphenylamin und Chlorcyan, sowie ihre totale Verschiedenheit sowohl vom Carbodiphenylimid als von dessen Polymerem machten es wahrscheinlich, dass, während im Carbodiphenylimid die beiden Phenylgruppen auf 2 Stickstoffatome vertheilt sind, hier beide Benzolreste mit einem und demselben Stickstoffatome in Verbindung stehen. Diese Annahme wurde durch das Verhalten des Körpers gegen wässerige Salzsäure und gegen Kaliumhydrat bestätigt. Diphenylcyanamid wurde während 5 Stunden mit concentrirter Salzsäure auf 250° erhitzt. Die erkalteten Röhren enthielten viel Kohlendioxyd (Barytwasserreaction) und eine nadlige Krystallmasse. Der Röhreninhalt wurde, genau wie bei der Zersetzung des Tetraphenylguanidins durch Salzsäure angegeben, verarbeitet. Es konnte in demselben nicht die geringste Spur von Anilin nachgewiesen werden, dagegen waren reichlich Ammoniak und Diphenylamin vorhanden. Beide wurden durch die bekannten Reactionen erkannt. Das Diphenylamin krystallisirte in blätterigen Krystallen von 54° Schmelzpunkt. Sein Siedepunkt lag gegen 310°

Die Zersetzung wird ausgedrückt durch:



Diphenylcyanamid. Diphenylamin.

Zur Vergleichung habe ich noch nachträglich das isomere Carbodiphenylimid, sowie dessen Polymeres unter genau gleichen Bedingungen durch Salzsäure zersetzt. Wie zu erwarten, entstand in beiden Fällen neben Kohlendioxyd nur Anilin, die in gewohnter Weise nachgewiesen wurden. Diphenylamin hatte sich in beiden Fällen nicht gebildet.



Carbodiphenylimid. Anilin.

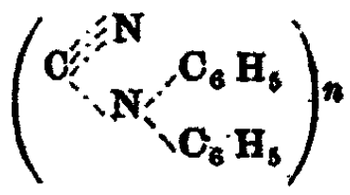
Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Kaliumhydrat.

Dieselbe Zersetzung des Diphenylcyanamids, welche Salzsäure bei 250° veranlasst, kann auch durch Erhitzen mit festem Aetzkali hervorgebracht werden. Auch in diesem Falle bildet sich reichlich Ammoniak und Diphenylamin, während keine Spur von Anilin sich in den Spaltungsprodukten nachweisen lässt. Das Diphenylamin wurde direct fast völlig rein erhalten; es zeigte den richtigen Schmelzpunkt, 54°, sowie alle Eigenschaften und Reactionen, die das Diphenylamin so gut charakterisiren.

Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Anilin und Diphenylamin.

Schon der hohe Schmelzpunkt, 292°, macht es wahrscheinlich, dass dem Diphenylcyanamid nicht die einfache Formel

zukommt, sondern dass dasselbe vielmehr ein Polymeres von der Formel:



darstellt, wo aller Analogie nach die Grösse n = 3, und die Verbindung als Perphenylmelamin aufzufassen ist. Mit dieser Annahme steht das Verhalten der Verbindung gegen Anilin und Diphenylamin im Einklang. Von dem einfachen Diphenylcyanamid ist zu erwarten, dass dasselbe sich mit den beiden Aminen zu Tri- resp. Tetraphenylguanidin vereinigt; die von mir dargestellte Verbindung wirkt dagegen weder auf Anilin, noch auf Diphenylamin, noch auf deren Chlorhydrate ein. Allerdings löst sich das Diphenylcyanamid in siedendem Anilin leicht auf, aber beim Erkalten krystallisirt die ursprüngliche Verbindung wieder unverändert aus und zwar in grossen wohlausgebildeten Rhomboëdern von lebhaftem Glanz, deren Habitus mit dem der Ursubstanz identisch ist. Das aus dem Anilin krystallisirte Präparat schmolz genau bei 292°, löste sich in heisser Schwefelsäure mit jodvioletter Farbe und lieferte bei der Spaltung durch Kaliumhydrat nur Diphenylamin und Ammoniak. Das über den Krystallen stehende Anilin enthielt noch unverändertes Diphenylcyanamid, dagegen kein Triphe-

nylguanidin aufgelöst. Nach dem Wegkochen des Anilins mit Wasserdampf hinterblieb eine krystallinische Masse von intactem Diphenylcyanamid, die an wässerige Salzsäure keine Spur von Basis abgab. Auch als das polymere Diphenylcyanamid mit Anilin mehrere Stunden auf 320—330° erhitzt worden war, hatte keine Einwirkung stattgefunden. Das Amid war im Versuchsrohr in grossen halbzölligen Krystallen von der ursprünglichen Form angeschossen, die ebenfalls bei genau 292° schmolzen und auch alle anderen Eigenschaften und die Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindung besassen. (Gef. 80.25 pCt. C. 5.27 H, ber. 80.41 C und 5.15 H.) Anilin, da es auf das polymere Diphenylcyanamid durchaus ohne Einwirkung ist, wird zweckmässig zum Umkrystallisiren der Verbindung benutzt.

Ebenso wenig wie mit Anilin, reagirt das polymere Diphenylcyanamid mit Diphenylamin. Nachdem beide Körper 5—6 Stunden lang auf 300° erhitzt worden waren, wurde die erhaltene Masse mit Salzsäure ausgekocht und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Es trat eine höchst unbedeutende Trübung ein, herrührend, wie nachgewiesen wurde, von aufgelöstem Diphenylamin.

Durch Destillation der polymeren Verbindung hatte ich gehofft, zum einfachen Diphenylcyanamid zu gelangen. Wie oben erwähnt, findet bei der Verflüchtigungstemperatur eine theilweis complicirte Zersetzung statt. War im Destillat einfaches Diphenylcyanamid enthalten, so war zu erwarten, dass beim Erhitzen desselben mit Anilin ein triphenylirtes Guanidin entstehe. Es wurden deshalb die bei der Destillation der polymeren Verbindung übergehenden Dämpfe direct in Anilin treten gelassen, und die Flüssigkeit anhaltend zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte die ursprüngliche Substanz. Schmelzpunkt 292°. Das Anilin hinterliess nach dem Wegkochen mit Wasserdampf keine Spur einer Basis. Es findet somit bei der Destillation des polymeren Diphenylcyanamids kein Uebergang in das einfache Cyanamid statt.

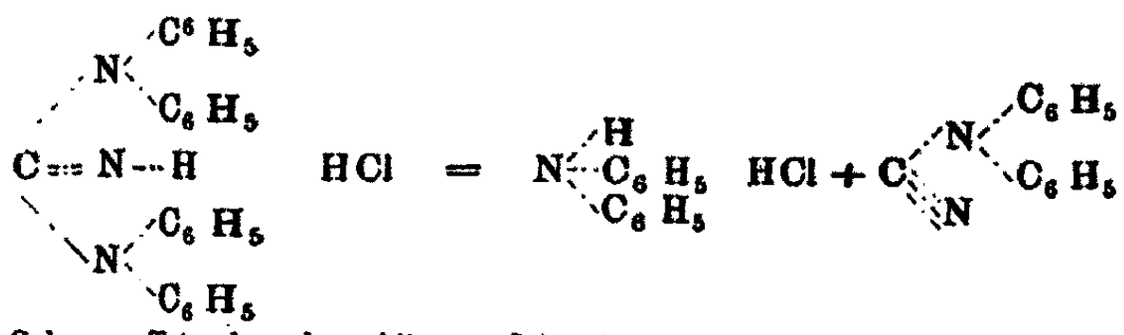
Entstehung des polymeren Diphenylcyanamids.

Die Bildung der Verbindung durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Diphenylamin kann am einfachsten durch die bei höherer Temperatur stattfindende directe Polymerisirung des zunächst sich bildenden einfachen Diphenylcyanamids erklärt werden, andererseits kann aber auch angenommen werden, dass das Auftreten des polymeren Diphenylcyanamids einer Zersetzung von zunächst entstandenem salzsaurem Tetraphenylguanidin in Diphenylaminchlorhydrat und Diphenylcyanamid zuzuschreiben sei. Die letztere Annahme konnte ich experimentell bestätigen.

Salzsaures Tetraphenylguanidin wurde im entwässerten Zustande 4—5 Stunden auf 280—300° erhitzt. Beim Oeffnen des Versuchs-

rohres entwich etwas Salzsäure. Der Röhreninhalt löste sich nur theilweise in Alkohol, es hinterblieben glänzende Krystallblättchen, die, aus Anilin umkrystallisirt, sich als polymeres Diphenylcyanamid erwiesen. Schmelzpunkt 292°. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und zu Kaliumhydrat waren vollständig die des beschriebenen Diphenylcyanamids. Durch Versetzen der alkoholischen, schön fuchsinroth gefärbten Lösung mit Wasser und Verjagen des Alkohols wurde ein dunkeles, bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, das nach der Destillation alle Eigenschaften des reinen Diphenylamins besass. Schmelzpunkt 54°.

Die erwartete Zersetzung war also völlig nach der Gleichung:



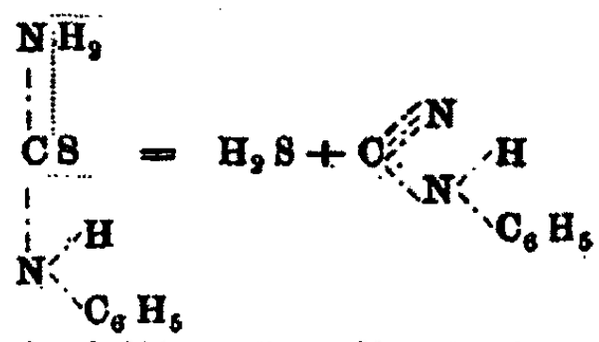
Salzsaur. Tetraphenylguanidin. Salzs. Diphenylamin. Diphenylcyanamid.

eingetreten, und es hatte sich gleichzeitig das entstandene Diphenylcyanamid polymerisirt.

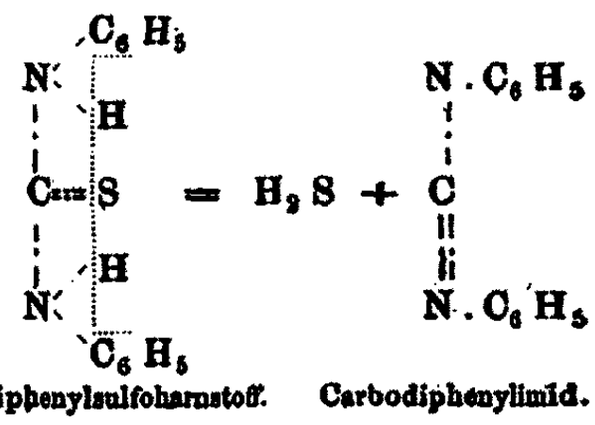
Die Constitution $\left(C\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}\right)n$ des polymerisirten Diphenylcyanamids beweist, dass bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Diphenylamin keine Umgruppirung, keine Wanderung einer Phenylgruppe von einem Stickstoffatom an das zweite stattgefunden hat; es liegt deshalb der Schluss nahe, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin, überhaupt auf die primären Amine, ebenfalls ohne Umlagerung erfolgt; es würden dann Cyananilid, Aethylcyanamid u. s. w. sich vom Typus $C\begin{smallmatrix}N\\NH_2\end{smallmatrix}$ ableiten, während in dem Carbodiphenylimid ein Repräsentant der mit dieser isomeren Reihe von $C\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}$-Derivaten vorliegt. Dass auch Körper von der Structur $C\begin{smallmatrix}N\\NR_2\end{smallmatrix}$ im Stande sind, durch Addition von Aminen in Guanidine überzugehen, wird durch die Bildung des Tetraphenylguanidins bewiesen.

Hofmann hat bekanntlich gezeigt, dass sich der Monophenylsulfoharnstoff unter Schwefelwasserstoffabspaltung in einen Körper verwandelt, der mit dem aus Chlorcyan und Anilin entstehenden Phenylcyanamid identisch ist; legt man dem letzteren aus obigem Grunde die Formel

bei, dann wäre allerdings die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs insofern der des Diphenylsulfoharnstoffs nicht analog, als im letzteren Falle der zur H_2S-Bildung nöthige Wasserstoff von zwei verschiedenen Stickstoffatomen genommen wird, während im ersteren ein einziges Stickstoffatom die zwei Wasserstoffatome liefern müsste.



Monophenylsulfoharnstoff. Monophenylcyanamid.



Diphenylsulfoharnstoff. Carbodiphenylimid.

Zürich, Juni 1874.

253. Eduard Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zweite Abtheilung.

Ueber die bei mittlerer Temperatur in saurer Lösung stattfindende vollständige Hydrogenisation der Acrylsäure zu Propionsäure.

Um das Verhalten der Acrylsäure gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff bei mittlerer Temperatur zu untersuchen, wurden 5 Grm. des in der ersten Abtheilung dieser Untersuchung beschriebenen acrylsauren Natrons 25 Stunden lang mit Zink und Schwefelsäure behandelt, derart, dass während dieser Zeit durch allmäliges Nachgiessen verdünnter Schwefelsäure eine stete, aber schwache Gasentwicklung unterhalten wurde.

Nimmt man diese Operation in einer geräumigen Woulf'schen Flasche vor, welche gänzlich mit granulirtem Zink angefüllt ist, so bleibt die saure Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Operation in allen ihren Theilen gleichmässig mit Zink in Berührung. Wählt man ferner die zu der anfangs sehr concentrirten Lösung von acrylsaurem Natron hinzuzugebende Schwefelsäure nicht stärker als im Verhältnisse von 1 Theil Säure auf 10 Theile Wasser, und giesst auf einmal immer nur eine kleine Menge davon zu, so findet während des ganzen Verlaufes der Operation keine bemerkbare Erhöhung der Temperatur statt. Diese betrug im Durchschnitte + 15° C.

Nach der ersten 25stündigen Behandlung mit Schwefelsäure und Zink, wurde die flüchtige Säure, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, so vollständig wie nur erreichbar aus der Zinkvitriollösung abdestillirt, das saure Destillat mit Soda neutralisirt, die Natronlösung bis auf ein sehr kleines Volum eingedampft und die ganze Operation nochmals durch die Dauer von 25 Stunden wiederholt.

Die nach der Behandlung vorhandene flüchtige Säure wurde nun nochmals so vollständig wie erreichbar abdestillirt, die sehr voluminösen wässrigen Destillate mit Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht.

Schon eine kurze Voruntersuchung ergab, dass das erhaltene Natronsalz kein acrylsaures Natron mehr war, sondern propionsaures Natron.

Um das Reactionsprodukt rein zu erhalten, wurde das auf dem Wasserbade getrocknete Natronsalz mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen der kochend filtrirten Lösung krystallisirte reichlich propionsaures Natron aus. Die alkoholische Mutterlauge wurde stets von Neuem zum Auskochen des rohen Salzes verwandt, und diese Operation so lange fortgesetzt, bis beim Erkalten kein Krystallisiren mehr stattfand. Als in Alkohol unlöslich blieb nur eine geringe Menge

schwefelsauren und kohlensauren Natrons. Es liess sich in diesem Rückstande selbst mittelst der so empfindlichen Jodwasserstoffsäure keine Acrylsäure nachweisen.

Da das acrylsaure Natron beim Abkühlen seiner kochend bereiteten Lösung in absolutem Alkohol nicht krystallisirt, so hätte das etwa noch vorhandene unveränderte acrylsaure Natron nur in der alkoholischen Mutterlauge des propionsauren Natrons vorhanden sein können. Um die etwaige Gegenwart desselben in dieser nachzuweisen, wurde dieselbe aus einem Kölbchen bis auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volums abdestillirt. Dabei schied sich kein Salz aus, was beim Vorhandensein grösserer Mengen von acrylsaurem Natron unbedingt hätte der Fall sein müssen; wohl aber krystallisirte aus der so eingeengten Mutterlauge beim Abkühlen wieder reichlich propionsaures Natron. Beim Wiederholen der Operation traten dieselben Erscheinungen ein, und nur die allerletzten Mutterlaugen, etwa 15 CC. betragend, enthielten eine Spur von unverändertem acrylsaurem Natron, gerade hinreichend, um mit dem so empfindlichen Reagens, der Jodwasserstoffsäure, eben noch deutlich in Form von Jodpropionsäure nachgewiesen werden zu können.

Die Acrylsäure war also unter den beschriebenen Umständen bis auf eine verschwindend kleine Menge in Propionsäure übergegangen.

Das propionsaure Natron wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann vorsichtig geschmolzen. Von diesem, beim Lösen schwach alkalisch reagirenden Salze wurde eine Natronbestimmung ausgeführt, und durch eine Verbrennung mit Bleichromat der Wasserstoffgehalt festgestellt. Ein Theil des Natronsalzes wurde hierauf in Silbersalz übergeführt und das zweimal umkrystallisirte Silbersalz zu einer Silberbestimmung verwandt.

0.2850 Grm. Natronsalz gaben 0.2120 Grm. über dem Gebläse geschmolzenes Na_2SO_4.

0.3585 Grm. Natronsalz gaben bei Verbrennung 0.1700 Grm. H_2O.

$C_3H_5NaO_2$.	Berechnet.	Gefunden.
Na	23.95	24.09
H	5.20	5.27.

0.2518 Grm. Silbersalz hinterliessen ohne zu verpuffen: 0.1493 Grm. Ag entsprechend 59.26 pCt. Ag. Propionsaures Silber verlangt 59.66 pCt. Ag.

Die aus den ursprünglichen 5 Grm. acrylsauren Natrons erhaltene Gesammtmenge geschmolzenen propionsauren Natrons betrug 1.3 Grm. Diese Ausbeute darf in Anbetracht der Schwierigkeit, flüchtige Fettsäuren aus so verdünnten wässrigen Lösungen ohne Verlust abzuscheiden, ferner mit Rücksicht darauf, dass die flüchtige Säure durch

das fortwährend entweichende Wasserstoffgas nicht unbeträchtlich verflüchtigt werden muss, als eine immerhin lohnende bezeichnet werden.

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist demnach:

„Dass die Acrylsäure selbst bei mittlerer Lufttemperatur auch den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff aufnimmt, und somit durch alle bekannten gewöhnlichen Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird.“

Das Endresultat der Untersuchung von Caspary und Tollens: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“ ist demnach ein Ausspruch, der geradezu das Gegentheil der Wahrheit behauptet.

Dritte Abtheilung.

I. Verhalten des Allylalkohols gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwandte Allylalkohol war nach den Tollens'schen Angaben aus Glycerin und Oxalsäure bereitet. Möglichst mit Pottasche entwässert, destillirte er vollkommen zwischen 88—98° C.

20 Grm. dieses Alkohols wurden durch 20 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Schwefelsäure und granulirtem Zink behandelt. Nach je fünfständiger Einwirkung wurde abdestillirt und das Destillat von Neuem der Behandlung unterworfen.

Als zuletzt der vorhandene Alkohol auf das Sorgfältigste durch Destillation, Sättigen des Destillates mit Pottasche, neuerliche Destillation u. s. w. abgeschieden wurde, ergab sich, dass bei Weitem die grösste Menge Alkohols durch das entwichene Wasserstoffgas verflüchtigt worden; denn die Menge des wiedergewonnenen Alkohols betrug nur etwa 1 Grm.

Der so erhaltene Alkohol unterschied sich im Geruche durch nichts vom ursprünglichen Allylalkohol, er gab auch beim Behandeln mit Chromsäure den so charakteristischen Acroleïngeruch.

Als ich aber den Alkohol vollständig mit Chromsäure oxydirte, erhielt ich ausser etwas Ameisensäure eine flüchtige Fettsäure, deren Silbersalz den Silbergehalt des propionsauren Silbers zeigte.

Da bei der Oxydation des Allylalkohols durch Chromsäure nach den Angaben von Tollens weder Acrylsäure, noch, ausser Ameisensäure, eine andere Fettsäure erhalten wird, so musste der von mir oxydirte, zuvor mit Wasserstoff behandelte Allylalkohol „normalen Propylalkohol“ enthalten haben, dessen Gegenwart in erster Linie als die Ursache der stattgefundenen Propionsäurebildung anzusehen war.

Nach der Oxydation roch das Destillat in seinen ersten Antheilen etwas nach Acroleïn, und wurde deshalb nochmals bis zum Verschwinden des Acroleïngeruches mit Chromsäure behandelt. Das saure Destillat enthielt nun ausser Propionsäure noch Ameisensäure, die durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Silberoxyd zerstört wurde. Durch vollständiges Auskrystallisirenlassen wurden 0.45 Grm. Silbersalz erhalten, welches übrigens nach dem Aussehen und nach dem Verhalten bei wiederholtem Kochen mit Wasser, wobei eine schwache Reduction bemerklich war, noch etwas ameisensaures Salz enthalten haben möchte.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hinterliess beim Glühen, wobei es sich ohne zu verpuffen zersetzte, den Silbergehalt des propionsauren Silbers.

Sieht man die erhaltenen 0.45 Grm. propionsaures Silber als Aequivalent des im oxydirten Alkohol vorhanden gewesenen normalen Propylalkohols an, so hatte der mit Wasserstoff behandelte Allylalkohol 15 pCt. normalen Propylalkohols enthalten. Dieser Procentsatz muss als ein Minimum genommen werden, da das in der Mutterlauge verbliebene Salz bei dieser Rechnung vernachlässigt wurde.

Nach diesen Resultaten hielt ich es für geboten, zunächst einmal den für diese Untersuchung dienenden ursprünglichen Allylalkohol für sich zu oxydiren, um festzustellen, ob dieser nicht an und für sich schon bei Oxydation Propionsäure liefere.

Bei diesem Versuche konnte ich mich nun zunächst überzeugen, dass die von Tollens angewandte Menge Kaliumbichromat nicht ausreicht, den Allylalkohol vollständig zu oxydiren.

Als ich 20 Grm. Allylalkohol, 80 Grm. englische Schwefelsäure, 1½ Liter Wasser und 60 Grm. saures chromsaures Kalium auf einander einwirken liess, enthielt das Destillat Acroleïn und Allylalkohol. Es musste das Destillat mit Chromsäure destillirt werden, bis diese Erscheinung nicht mehr eintrat. Das saure Destillat enthielt nun keinen neutralen flüchtigen Körper, auch kein Aceton. Das saure Destillat wurde anhaltend mit einem Ueberschuss an Silberoxyd gekocht, wobei in Folge Anwesenheit von Ameisensäure starke Reduction eintrat. Die Silberlösung wurde nach dem Eindampfen bis zur Trockene und Wiederaufnahme mit Wasser mit Soda gefällt, die Natronsalzlösung zur Trockene gebracht und mit kochendem absolutem Alkohol aufgenommen, wobei beim Erkalten Krystallisation stattfand. Aus dem gesammten in absolutem Alkohol löslichen Natronsalze wurde ein Silbersalz dargestellt, dessen Menge 0.32 Grm. betrug, und welches nach zweimaligem Umkrystallisiren beim Glühen ohne zu verpuffen einen dem Silbergehalt des propionsauren Silbers entsprechenden Rückstand liess.

Aus diesem Oxydationsversuche mit dem ursprünglichen Allyl-

alkohol folgt somit, dass dieser gleichfalls etwas normalen Propylalkohol enthielt, dessen Menge nach der Quantität gefundenen propionsauren Silbers sich auf 0.5 pCt. berechnet.

Die Existenz von normalem Propylalkohol im ursprünglichen Allylalkohol lässt sich dadurch erklären, dass der rohe Allylalkohol zum Zwecke der Entseifung längere Zeit im Wasserbade mit Kali behandelt und dann über dasselbe abdestillirt worden. Damals, als diese Operation vorgenommen wurde, war das Verhalten des Allylalkohols gegen Kali noch nicht durch Tollens bekannt gemacht, und ich hatte keine Ursache, zu fürchten, den Allylakohol durch diese Operation zu verunreinigen.

Fasst man nun die Resultate der zwei vorstehenden Versuche zusammen, so ergiebt sich nach dem Resultat der Oxydation, dass:

1. 20 Grm. des ursprünglichen Allylalkohols 0.106 Grm. normalen Propylalkohol enthielten oder 0.5 pCt.
2. Dass 20 Grm. des 20 Stunden mit nascirenden Wasserstoff behandelten Allylalkohols 1 Grm. eines Alkohols lieferten, der 0.15 Grm. oder 15 pCt. normalen Propylalkohols enthielt.

Daraus folgt aber, selbst wenn man die gezwungene Annahme macht, sämmtlicher im ursprünglichen Allylalkohol vorhanden gewesene Propylalkohol hätte sich im Fall 2) beim Behandeln mit Wasserstoff in den restirenden 1 Grm. Alkohol concentrirt: „dass nach dem Behandeln mit Wasserstoff mehr normaler Propylalkohol vorhanden war, als vor der Behandlung".

Das Resultat dieser Versuche machte es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Allylalkohol beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Wasserstoff aufnehme und in normalen Propylalkohol übergehe; so dass ich mir nun zunächst die Aufgabe stellen musste, einen Allylalkohol zu bereiten, der frei von Propylalkohol war, um mit diesem die Versuche zu wiederholen und zu erweitern.

Zu dem Zwecke suchte ich den mir zu Gebot stehenden Allylalkohol zunächst mit Brom zu verbinden, dieses Bromid durch Waschen mit Wasser vollständig von Propylalkohol zu befreien, und das so gereinigte Bromid durch Entbromung in reinen Allylalkohol überzuführen.

II. Reinigung des Allylalkohols mittelst des Allylalkoholbromids.

Zur Darstellung des Bromides habe ich 20 Gramm Allylalkohol in 150 CC. Wasser gelöst und langsam Brom bis zur bleibenden Färbung, d. i. circa 50 Grm. hinzutropfen lassen, und zwar unter Kühlung.

Es schied sich nur wenig Oel ab, statt der berechneten 70 Grm. nur 15 Grm. Entfernt man jedoch das ausgefallene Oel mittelst Scheidetrichter, fügt der wässerigen Lösung abermals 20 Grm. Allyl-

alkohol und 50 Grm. Brom zu, so fallen bei dieser zweiten Operation bereits 50 Grm. Oel aus. Wird das Oel abermals entfernt und die Operation wiederholt, so steigert sich die Menge ausfallenden Oeles mit jeder Operation noch um etwas. Ich habe es jedoch nicht für zweckmässig gehalten, auf diese Weise mehr als 100 Grm. Allylalkohol und 250 Grm. Brom in 150 CC. Wasser einzutragen.

Das auf diese Weise aus 100 Grm. Allylalkohol direct durch Ausfällen erhaltene Oel betrug 240 Grm., statt der zu hoffenden 350 Grm. Ein beträchtlicher Theil der gebildeten Verbindung musste demnach noch in Lösung geblieben sein, und es konnten aus der wässerigen Lösung in der That durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben noch 85 Grm. Oel erhalten werden, so dass gegen die Berechnung nur noch ein Ausfall von 25 Grm. bemerkt werden konnte.

Ich muss jedoch hier ausdrücklich hervorheben, dass ich zu den nachfolgenden Versuchen jenen durch Aether ausgezogenen Theil des Bromids nicht verwandt habe, sondern nur solches Bromid, welches direct aus der wässerigen Lösung ausgefallen war.

Dieses wurde durch fortgesetztes Schütteln und Waschen mit stets erneuerten kleinen Mengen Wassers gereinigt; ich setzte mir das Ziel, das Waschen so lange fortzusetzen, bis sich ein constanter Löslichkeitsfactor des ungelösten Oeles ergab. Ich war also genöthigt, die Volumabnahme des zu waschenden Oeles, sowie das Volum des Waschwassers bei jeder einzelnen Waschung genau festzustellen.

Dabei ergab sich nun das interessante Resultat, dass das ausgefallene Allylalkoholbromid aus einem sehr leicht löslichen und aus einem ziemlich schwer löslichen Antheile zusammengesetzt war.

Das schwer lösliche Bromid zeigte übereinstimmend bei mehreren getrennt vorgenommenen Bestimmungen nach völliger Entfernung der leichter löslichen Antheile ein Löslichkeitsverhältniss von 1 : 34, so dass also dieses Bromid des Allylalkohols bei + 15° C. circa 34 Volumtheile Wasser zu seiner Lösung erfordert.

Der leichter lösliche Antheil des Bromides erforderte dagegen nur 3—4 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Der mit Aether ausgezogene Theil des rohen Bromids nach völliger Entfernung aller unter 100° C. siedenden Antheile verhielt sich beim Waschen mit Wasser ganz gleich. Auch dieses Oel zerfiel beim Waschen in einen schwer löslichen, etwa 34 Theile Wasser erfordernden Antheil und in einen sehr löslichen Antheil. Ich habe jedoch hervorgehoben, dass ich das mit Aether ausgezogene Bromid bei den nachfolgenden Versuchen nicht gebraucht habe.

Ich will nur bemerken, dass es noch nicht gelungen ist, den löslicheren Antheil des Bromids rein zu erhalten, es somit noch nicht möglich ist, zu entscheiden, ob die nächstliegende Vermuthung: das

rohe Allylalkoholbromid sei eine Mischung zweier isomerer Körper, ihre Berechtigung hat oder nicht.

Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Art der Reinigung ein beträchtlicher Theil des Allylalkoholbromids unbenützt bleiben musste, da nur auf jenen Theil reflectirt werden konnte, dessen Löslichkeitsverhältniss in Wasser bei fortgesetztem Waschen im Verhältnisse von 1 : 34 constant geworden war. So erhielt ich auf 100 Grm. Allylalkohol 240 Grm. direct ausgefallenes und nur 154 Grm. gewaschenes Bromid.

Aber von diesem Allylalkoholbromid durfte wohl auch angenommen werden, dass es keine Spur mehr von dem im ursprünglichen, rohen Allylalkohol vorhanden gewesenen Propylalkohol enthalte.

Indem ich die nähere Beschreibung des reinen Allylalkoholbromids auf später verschiebe, wende ich mich nun zunächst zur Entbromung desselben.

Die von Tollens vorgeschlagene Methode der Entbromung durch Natriumamalgam oder durch Schwefelsäure und Zink konnte ich selbstverständlich nicht brauchen, da ich jede Wirkung von nascirendem Wasserstoffe ausschliessen musste. Ich versuchte deshalb, ob nicht angeätztes, aber von jeder Spur von Säure befreites Zink die Entbromung bewirken könne. Dieses gelang vortrefflich. Das Bromid wirkt bei Gegenwart von Wasser so heftig auf angeätztes Zink, dass man die stürmische Reaction mässigen muss. Ich nahm nicht mehr als 10 CC. Bromid und 20 CC. Wasser auf einmal in Arbeit. Nachdem die Reaction vorüber, wird kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, dann über Zink abdestillirt, die wässrige Lösung nach dem Sättigen mit Pottasche nochmals destillirt und der gewonnene Allylalkohol möglichst mit Pottasche entwässert. Der erhaltene Allylalkohol destillirte gänzlich zwischen 90—98° C. Die Ausbeute war fast der berechneten Menge gleich: 100 Grm. Bromid lieferten 25 Grm. Allylalkohol.

Bevor ich den so gereinigten Allylalkohol zu weiteren Versuchen verwandte, unterwarf ich zunächst eine Probe davon der Oxydation mit Chromsäure.

10 Grm. Allylalkohol, 60 Grm. saures chromsaures Kalium, 700 Grm. Wasser und 86 Grm. englische Schwefelsäure wurden 24 Stunden am Rückflusskühler sich selbst überlassen, und dann abdestillirt. Wenn der Retortenrückstand zu concentrirt wird, setzt man frisches Wasser zu und destillirt von Neuem, bis im Ganzen 850 CC. Destillat erhalten sind. Da das Destillat schwach nach Acrolein roch, wurde ein Drittel abdestillirt und nochmals mit Chromsäure bis zum Verschwinden des Acroleingeruchs behandelt. Das so erhaltene saure Destillat wurde mit dem ersten vereinigt, zur Zerstörung der Ameisensäure anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd gekocht. Das Filtrat enthielt

noch Silber, und somit war also auch bei Oxydation des gereinigten Alkohols ausser Ameisensäure noch eine andere flüchtige Säure erhalten worden.

Das Silbersalz wurde nun in Natronsalz umgewandelt, dieses zur Trockene gebracht, und der bleibende geringe Rückstand einem successiven Auskochen mit absolutem Alkohol unterworfen.

Der erste kochend filtrirte Auszug, 5 CC. betragend, krystallisirte beim Erkalten, der nächstfolgende Auszug mit 5 CC. nur schwach, die späteren Auszüge nicht mehr.

Das erhaltene krystallisirte Natronsalz, zu wenig, um seine Natur analytisch festzustellen, erwies sich doch nach allem anderen, vor allem in seiner Krystallform als propionsaures Natron. Da ausserdem die Natronsalze jener flüchtigen Säuren, welche bei der Oxydation des Allylalkohols etwa entstehen konnten, wie Acrylsäure und Ameisensäure, aus kochend bereiteten Lösungen in absolutem Alkohol beim Abkühlen nicht krystallisiren, so kann kaum ein Zweifel obwalten, dass das erhaltene Salz propionsaures Natron war, dessen Menge aus dem Löslichkeitsverhältniss desselben sich annähernd auf 0.266 Grm. berechnet, wenn angenommen wird, es sei so viel vorhanden gewesen, um mit 10 CC. kochendem absolutem Alkohol eine gesättigte Lösung zu bilden.

Nimmt man diese 0.266 Grm. propionsaures Natron als Aequivalent für im oxydirten Allylalkohol vorhanden gewesenen normalen Propylalkohol an, so enthielten die 10 Grm. Allylalkohol 0.166 Grm. Propylalkohol.

Der gereinigte, aus Allylalkoholbromid dargestellte Allylalkohol enthielt somit 1.6 pCt. normalen Propylalkohol.

Dass dieser Propylalkohol noch aus dem ursprünglichen rohen Allylalkohol herrühre, und somit im gewaschenen reinen Allylalkoholbromid vorhanden gewesen sein könne, ist nicht denkbar; er kann nur bei der Entbromung des Bromids entstanden sein.

Die Fähigkeit des Allylalkohols, Wasserstoff aufzunehmen, ist in dem Nachfolgenden bewiesen; das Stattfinden einer Wasserstoffentbindung bei der Entbromung von Allylalkoholbromid durch Zink und Wasser aber wird illustrirt durch reichliche Bildung von Zinkoxybromid. So wird denn das gefundene Resultat vollständig erklärlich und verständlich.

Es gelang mir also nicht, auf dem eingeschlagenen Wege einen völlig reinen Allylalkohol zu bereiten. Man wird sich aber in dem Nachfolgenden überzeugen, dass es mir gelang, mit Hilfe dieses Allylalkohols, der einen geringen und zudem bekannten Gehalt an normalen Propylalkohol besass, die Frage, ob sich der Allylalkohol mit Wasserstoff verbinden könne oder nicht, auf das bestimmteste zu entscheiden.

III. Verhalten des gereinigten Allylalkohols gegen Schwefelsäure und Zink bei der Temperatur des kochenden Wasserbades.

10 Grm. aus reinem Allylalkoholbromid dargestellter, zwischen 90° und 98° C. siedender Allylalkohol wurden in 40 CC. Wasser gelöst, 5 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Die Schwefelsäure war mit 6 Theilen Wasser verdünnt und wurde nur in kleinen Antheilen zugegossen, derart, dass eine stete und langsame Gasentwicklung unterhalten wurde. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, aufs Sorgfältigste mit Pottasche abgeschieden und mit Pottasche getrocknet.

Der erhaltene Alkohol, 7.5 Grm., destillirte gänzlich zwischen 89—97° C. und zeigte noch den charakteristischen Geruch des Allylalkohols.

Nach den früher gemachten Erfahrungen wurde bei der Oxydation dieses Alkohols die Menge des Kaliumbichromats gleich vom Anfang vermehrt. Man nahm auf die erwähnten 7.5 Grm. Alkohol 40 Grm. saures chromsaures Kalium, 60 Grm. englische Schwefelsäure und im Ganzen 700 CC. Wasser.

Die Menge des diesmal verwandten Kaliumbichromats hatte jedoch immer noch nicht zur völligen Oxydation ausgereicht. Der Zufall gab damit den unumstösslichen Beweis für die Präexistenz des normalen Propylalkohols im hydrogenisirten Allylalkohol; denn, das auch diesmal wieder stark sauer reagirende Destillat im Ganzen, circa 800 CC. zeigte, zumal in seinen ersten Antheilen, „den ganz reinen Aldehydgeruch“ in intensiver Weise.

Damit ist aber der Beweis geliefert, dass die bei Oxydation des hydrogenisirten Allylalkohols auftretende Propionsäure nicht etwa ein normales Oxydationsprodukt des Allylalkohols ist, sondern wirklich von normalem Propylalkohol herrührt.

Ferner ergiebt sich, dass in einer Mischung von Allylalkohol und normalem Propylalkohol der Allylalkohol und sein erstes Oxydationsprodukt, das Acrolein, zuerst von der Chromsäure oxydirt werden, und dann erst der Propylalkohol.

Um nun im vorliegenden Falle die Oxydation zu vollenden, wurden von dem gesammten sauren Destillate 250 Grm. abdestillirt, und neuerdings durch einen Ueberschuss an saurem chromsauren Kalium oxydirt. Das so erhaltene saure Destillat, welches keine Spur leichtflüchtiger neutraler Körper enthielt, weder Aceton noch unveränderten Alkohol, wurde, mit dem früheren vereint, zunächst mit überschüssigem Silberoxyd zur Trockene gebracht, um die vorhandene Ameisensäure zu zerstören, das erhaltene lösliche Silbersalz mit Soda in Natronsalz verwandelt und im trocknen Zustande zuletzt einer successiven Extraction mit kochendem 99procentigem Alkohol unterworfen.

Die zu einer jedesmaligen Extraction benützte Menge Alkohol betrug circa 10 CC. Bei den ersten fünf Operationen krystallisirte nach dem Erkalten noch propionsaures Natron aus; bei den folgenden nicht mehr. Als die Gesammtmenge des Alkohols, aus welchem propionsaures Natron auskrystallisirt war, nach dem Erkalten nochmals gemessen wurde, betrug sie gerade 50 CC.

Die Menge des krystallisirt zu erhaltenden propionsauren Natrons konnte auch hier durch theilweises Abdestilliren der alkoholischen Mutterlaugen, wie dies früher beschrieben, noch etwas vermehrt werden.

Sowohl aus dem krystallisirt erhaltenen propionsauren Natron, als auch aus dem Natronsalze der letzten alkoholischen Mutterlaugen, wurden Silbersalze bereitet, und zwar durch Ausfällen der concentrirten Lösungen mit salpetersaurem Silber, Abpressen und Umkrystallisiren des Ausgefallenen.

Die über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze hinterliessen beim Glühen, ohne zu verpuffen, einen Silbergehalt, der mit dem für das propionsaure Silber berechneten hinreichend übereinstimmt.

Die Gesammtmenge des im vorliegenden Falle bei der Oxydation des hydrogenisirten Allylalkohols erhaltenen propionsauren Natrons berechnet sich nach dem Löslichkeitsverhältniss desselben, wenn man annimmt, es sei so viel desselben vorhanden gewesen, um mit 50 CC. kochendem absolutem Alkohole eine gesättigte Lösung zu bilden, zu 1 . 33 Grm.

Diese 1 . 33 Grm. propionsaures Natron entsprechen 0.83 Grm. normalem Propylalkohol, welcher in 7 . 5 Grm des während fünf Stunden bei erhöhter Temperatur mit Zink und Schwefelsäure behandelten Allylalkohols vorhanden waren.

Da der Propylalkoholgehalt des zu den vorliegenden Versuchen verwandten Allylalkohols nur 1.6 pCt. betrug, nach der fünfstündigen Behandlung mit Schwefelsäure und Zink bei erhöhter Temperatur aber 11 pCt., also siebenmal so viel, so unterliegt es keinem Zweifel, dass:

„Der Allylalkohol in erhöhter Temperatur beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink Wasserstoff aufnimmt und in normalen Propylalkohol übergeht."

IV. Umwandlung des Allylalkohols in normalen Propylalkohol durch Schwefelsäure und Zink, bei mittlerer Lufttemperatur.

Es wurden 15 Grm des vorerwähnten gereinigten, aus reinem Allylalkoholbromid dargestellten Allylalkohols bei gewöhnlicher mittlerer Lufttemperatur: + 12° bis + 15° C., mit Schwefelsäure und Zink, durch 25 Stunden hindurch, ganz in der Weise, wie bei der Acrylsäure beschrieben, behandelt. Die hinreichende Grösse der

Woulf'schen Flasche gestattete, die 25stündige Einwirkungsperiode zu beenden, ohne den Alkohol dazwischen abzudestilliren.

Hierauf wurde nun das alkoholische Reactionsprodukt durch Destillation etc. möglichst erschöpfend abgeschieden, mit Pottasche entwässert und destillirt. Das erhaltene Produkt, welches merklich anders als reiner Allylalkohol roch, mehr fuselig und nur hintennach stechend wie Allylalkohol, ging gänzlich zwischen 90—97° C. über und betrug im Ganzen nur 3.2 Grm. Es findet also selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr starke Verflüchtigung der alkoholischen Substanz durch das entweichende Wasserstoffgas statt.

Die erhaltenen 3.2 Grm. Alkohol wurden mit 40 Grm. saurem chromsaurem Kalium, 60 Grm. Schwefelsäure und 500 CC. Wasser oxydirt. Das saure Destillat, welches schliesslich in einer Gesammtmenge von 500 CC. erhalten wurde, enthielt weder Acroleïn, noch unoxydirten Alkohol, noch Ameisensäure, denn es reducirte Silberoxyd nicht. Das gesammte, nach dem Kochen mit Silberoxyd erhaltene lösliche Silbersalz musste deshalb fast ausschliesslich aus propionsaurem Silber bestehen.

Dieser Umstand gestattete, die in den vorhergehenden Versuchen benützte Methode zur Bestimmung des vorhandenen propionsauren Natrons dadurch zu controliren, dass das bei Umwandlung des Silbersalzes in Natronsalze entstehende kohlensaure Silber in Form von Chlorsilber gewogen wurde. Dasselbe betrug 3 Grm.

Bei der successiven Extraction des erhaltenen trockenen Natronsalzes mit kochendem 99procentigen Weingeist wurden 60 CC. kochend gesättigter Lösung erhalten, welche beim Erkalten noch krystallisirte.

Bei der nachträglichen Mehrgewinnung von propionsaurem Natron wurde die alkoholische Mutterlauge diesmal auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht und das ausgefallene Salz mit etwas kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, der gewaschene Rückstand alsdann aber direct mit dem auskrystallisirten Natronsalze vereinigt und durch Fällen der concentrirten Lösung mit salpetersaurem Silber in Silbersalz übergeführt. Das Silbersalz wurde dreimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei anfangs gelinde Reduction eintrat. Bei der dritten Krystallisation wurde aus der Mutterlauge noch ein Salz *b* erhalten. Die Analyse dieser zwei über Schwefelsäure getrockneten Salze ergab nachfolgendes, mit der Zusammensetzung des propionsauren Silbers übereinstimmendes Resultat:

	Berechnet für propions. Silber.	Gefunden.	*a*	*b*
C	19.88	19.32	—	—
H	2.76	2.85	—	—
Ag	59.66	—	59.52	59.88.

Die der Oxydation unterworfenen 3.2 Grm. Alkoholgemisch lieferten, nach dem Löslichkeitsverhältniss des propionsauren Natrons, auf 60 CC. kochenden absoluten Alkohol berechnet, 1.6 Grm. propionsaures Natron; nach dem gefundenen kohlensauren Silber, resp. 3 Grm. Ag Cl, 2.0 Grm. propionsaures Natron. Diese beiden Bestimmungsmethoden nähern sich also hinreichend, um das Mittel, d. i. 1.8 Grm. propionsaures Natron, als der Wahrheit sehr nahekommend, annehmen zu dürfen.

Auf dieser Grundlage berechnet, enthielten die oxydirten 3.2 Grm. Alkoholgemisch 1.12 Grm. normalen Propylalkohol.

Da der ursprüngliche Allylalkohol vor der Behandlung mit Schwefelsäure und Zink nur 1.6 pCt. Propylalkohol enthielt, so waren in den zu dem vorliegenden Versuche verwandten 15 Grm. Allylalkohol 0.240 Grm. Propylalkohol vorhanden. Nach der Einwirkung des Wasserstoffes wurden aber in 3.2 Grm. hydrogenisirtem Allylalkohol 1.12 Grm. Propylalkohol gefunden, also fünfmal so viel. Der höhere Gehalt an normalem Propylalkohol in dem nach der Hydrogenisation zurückbleibendem Alkoholgemisch kann also nicht von einer blossen Ansammlung des ursprünglich vorhanden gewesenen Propylalkohols während der Verflüchtigung des Alkohols durch den Wasserstoffstrom herrühren; sondern kann nur einzig und allein mit einer stattfindenden Aufnahme von Wasserstoff und Umwandlung des Allylalkohols in normalen Propylalkohol erklärt werden.

Nach dem Resultate der vorliegenden Versuche enthielt demnach der aus Allylalkoholbromid bereitete Allylalkohol 1.6 pCt. normalen Propylalkohol, nach 5stündigem Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bei erhöhter Temperatur 11 pCt. normalen Propylalkohol, nach 25stündigem Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bei gewöhnlicher Temperatur aber 34 pCt normalen Propylalkohol.

Wenn diese Versuche auch insofern, als der gebildete normale Propylalkohol nur in Form eines vom Propylalkohol etwas weiter abstehenden Derivates erhalten wurde, zur Zeit mehr als qualitativer Nachweis gelten mögen, so folgt aus ihnen doch unumstösslich:

„Dass der Allylalkohol sich in saurer Lösung mit nascirendem Wasserstoffe verbindet, und dabei normalen Propylalkohol erzeugt."

Nur im Besitze grösserer Mengen von Allylalkohol wird es möglich sein, den gebildeten Propylalkohol selbst im reinen Zustande abzuscheiden. Diese Ergänzung der vorstehend mitgetheilten Versuche behalte ich mir vor.

Das Endresultat der Tollens'schen Untersuchung über das Verhalten des Allylalkohols gegenüber dem aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoffe,

der Ausspruch „der Allylalkohol verbindet sich unter diesen Umständen nicht mit Wasserstoff" behauptet also ebenso bündig das gerade Gegentheil der Wahrheit, als der Ausspruch desselben Forschers über das Verhalten der Acrylsäure gegen Schwefelsäure und Zink dies thut.

Vierte Abtheilung.

Verhalten des Allylalkohols gegen Natriumamalgam.

Um das Verhalten des Allylalkohols gegen Natriumamalgam zu prüfen, wurden je 15 Grm. des reinen aus Allylalkoholbromid dargestellten Alkohols in 150 CC. Wasser gelöst, mit 150 Grm. 5procentigem Amalgam zusammengebracht.

Das Amalgam zerfliesst nur sehr langsam, nachdem dies aber geschehen, wird die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt und wiederholt unter denselben Bedingungen mit 150 Grm. 5procentigem Amalgam behandelt, bis schliesslich die 15 Grm. Allylalkohol im Ganzen mit 600 Grm. Amalgam in Berührung gekommen.

Als der so behandelte Alkohol schliesslich abgeschieden wurde, zeigte sich, dass im Ganzen nur wenig verloren gegangen; aus 35 Grm. wurden 26.5 Grm. wiedergewonnen. Das Produkt ging nach dem Entwässern mit Pottasche zwischen 91—98° C. über und zeigte den intensiven Geruch des Allylalkohols.

Bei Oxydation des Alkohols, welche in zwei Operationen vorgenommen wurde, dienten auf 13 Grm. Alkohol, 180 Grm. saures chromsaures Kalium, 300 Grm. Schwefelsäure, 1400 Grm. Wasser, und davon wurden zwei Liter saures Destillat erzielt. Dieses enthielt ausser etwas Schwefelsäure nur Propionsäure.

Die Menge der Propionsäure, ganz in der früher beschriebenen Weise als Natronsalz bestimmt, ergab, dass 1.13 Grm. propionsaures Natron [1]) vorlagen, da 43 CC. kochend gesättigter, beim Abkühlen noch krystallisirender Lösung in absolutem Alkohol erhalten wurden. Dies entspricht 0.70 Grm. normalem Propylalkohol, und der anhaltend mit Natriumamalgam behandelte Allylalkohol enthielt somit 2.7 pCt. Propylalkohol.

Da der zu den Versuchen verwandte ursprüngliche Allylalkohol 1.6 pCt. Propylalkohol enthielt, nach anhaltendem Behandeln mit Amalgam aber 2.7 pCt. normaler Propylalkohol gefunden wurden,

---

[1]) Ein daraus dargestelltes, zweimal krystallisirtes Silbersalz enthielt etwas mehr Silber, als das propionsaure Silber erfordert.

so folgt, dass dem Allylalkohol wohl auch unter den hier hervorgehobenen Umständen die Fähigkeit nicht abgesprochen werden kann, sich mit Wasserstoff zu verbinden, dass aber:

„Der Allylalkohol den aus alkalischer Lösung nascirenden Wasserstoff nur sehr schwierig aufnimmt."

Als wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung darf die rasch vollzogene Umwandlung des Allylalkohols in Natriumallylat angesehen werden, welches letztere die bei der Hydrogenisation des Allylalkohols wahrscheinlich stattfindende Verschiebung von Wasserstoff am Kohlenstoffskelett erschwert.

Ob sich die Wirkung des Natriumamalgams in einer periodisch oder stetig sauer gehaltenen Lösung von Allylalkohol günstiger gestaltet, soll gelegentlich später ermittelt werden.

Es ist wohl vorauszusehen, dass man angesichts der vorliegenden Thatsachen die Anschauung aussprechen wird, die Verbindbarkeit der Acrylsäure und des Allylalkohols mit Wasserstoff lasse sich zwar nicht leugnen, doch finde die Wasserstoffaufnahme viel langsamer und schwieriger statt, wie bei anderen wasserstoffärmeren Körpern.

Ich will das Stattfinden dieses Umstandes nicht bestreiten. Namentlich das Verhalten der Acrylsäure gegen Natriumamalgam weist einen auffallenden Unterschied nach. Meist zerfliesst das Amalgam in Berührung mit der wässerigen Lösung additionsfähiger Körper ohne merkliche Wasserstoffentwickelung. Dies ist bei der Acrylsäure nicht der Fall; das Gas entwickelt sich reichlich, und nur ein kleiner Theil wird zur Bildung von Propionsäure verwandt. Auch bei Umwandlung des Allylalkohols in Propylalkohol wird nur ein kleiner Theil bei Berührung von Zink und Schwefelsäure entwickelten Gases verwandt.

Es ist, als ob die Energie des nascirenden Wasserstoffs erst darauf verwandt werden müsste, die Elemente des Allylalkohols in ein anderes aber sehr labiles Gleichgewicht zu bringen, aus welchem sie rasch wieder in die ursprüngliche Lage verfallen. Nur die wenigen Wasserstoffatome, welche den Allylalkohol im Momente der geänderten Gleichgewichtslage antreffen, geben zur Bildung von Propylalkohol Anlass. Durch derartige Vorstellungen könnte man die Thatsachen etwas verständlicher machen.

Aber, alles dies zugestanden, muss hervorgehoben werden, dass Acrylsäure und Allylalkohol in dieser Beziehung nicht vereinzelt dastehen, und ich glaube, dass es ohne genaue vergleichende Versuche nicht angeht, ohne Weiteres zu sagen, der eine Körper verbinde sich leichter oder schwerer mit Wasserstoff als der andere.

Wenn der Grad der Verbindungsfähigkeit des Allylalkohols und der Acrylsäure vor der Hand also auch noch unbestimmt bleibt, ja

selbst wenn zugegeben wird, dass diese Körper nicht in erster Reihe in Bezug auf diese Fähigkeit stehen, so ist doch zweifellos, dass sie sich überhaupt mit Wasserstoff verbinden, und dass auch frühere Beobachter in ihrem mit Wasserstoff behandelten Allylalkohol und in ihrer der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes ausgesetzten Acrylsäure unbekannte Mengen von Propylalkohol, resp. Propionsäure, vorliegen hatten.

Ich habe in dem mit Wasserstoff behandelten Allylalkohol weder direct bei der Destillation des Produktes, noch in Form von Aceton nach der Oxydation Isopropylalkohol nachweisen können. Dieselbe Beobachtung hat Tollens bei seiner Untersuchung über das Verhalten des Allylalkohols gegen Wasserstoff gemacht.

Die von Tollens eingeschlagene Untersuchungsmethode war allerdings wohl geeignet, die Abwesenheit des Isopropylalkohols, sowie das Vorhandensein noch unveränderten Allylalkohols nachzuweisen, nicht aber zweckentsprechend die Gegenwart von normalem Propylalkohol festzustellen.

Ich entschlage mich einer eingehenden Kritik der Tollens'schen Versuche, indem ich nur bemerken will, dass es an der Hand einer solchen leicht wird, den Nachweis zu liefern, dass diese Versuche durchaus in keinem Theile ein stichhaltiges Argument gegen die von mir in dem Vorliegenden angegebenen Thatsachen abgeben können.

Den Hinweis darauf, dass die von Tollens aus β-Bibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure dargestellte Acrylsäure Propionsäure enthalten muss, wodurch auch der niedrige Schmelzpunkt erklärlich wird, sowie die Meinung, dass der von Tollens zwischen α- und β-Bibrompropionsäure aufgestellte Unterschied, nach welchem erstere mit Zink und Schwefelsäure Propionsäure, letztere aber Acrylsäure liefern soll, nach unserer heutigen Kenntniss erst von Neuem und in umsichtigerer Weise bewiesen werden muss, glaube ich im Interesse der Fortsetzung der Tollens'schen Versuche nicht unterdrücken zu sollen.

Ausser jenen, seither grösstentheils durch vorläufige Mittheilungen bekannt gewordenen Allyl- und Acrylderivaten, welche in den Kreis dieser Untersuchung gezogen wurden, habe ich in neuerer Zeit die Chlor- und Bromadditionsprodukte des Acroleïns, denen eine Untersuchung der Haloidwasserstoffverbindungen des Acroleïns folgt, aufgenommen.

Das Chlor- und Bromadditionsprodukt des Acroleïns zeigen Eigenschaften, die im Allgemeinen mit den für die entsprechenden Substitutionsprodukte des Propylaldehyds vorauszusetzenden gut übereinstimmen.

Viel Interesse dürfte die Umsetzung des Acroleïnchlorids mit

Wasser, des Acroleïnbromids mit Ammon und das Oxydationsprodukt des Acroleïnbromids bieten.

Dieses letztere Oxydationsprodukt kann der Entstehung nach kaum etwas anderes sein als eine Bibrompropionsäure. Dies vorausgesetzt, ist die schön krystallisirt zu erhaltende Substanz jedoch weder mit der von Tollens als α, noch mit der als β bezeichneten Bibrompropionsäure identisch.

Dieses Resultat würde die Behauptung, dass das Acroleïn zum Allylalkohol nicht in dem Verhältnisse steht, wie es die Tollens'schen Formeln zum Ausdrucke bringen, bestätigen, denn im letzteren Falle müsste das Acroleïnbromid bei der Oxydation dieselbe Bibrompropionsäure liefern, wie das Allylalkoholbromid, was, soweit die Thatsachen bis jetzt sprechen, nicht der Fall ist.

---

254. A. Rinne und Th. Zincke: Ueber ein neues Dinitrobenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in den letzten Jahren über die Benzolderivate ausgeführten Untersuchungen haben unsere Kenntnisse dieser Verbindungen nach den verschiedensten Richtungen hin erweitert; man hat eine Menge neuer Derivate dargestellt und manche recht fühlbare Lücke in den verschiedenen Reihen ist hierdurch ausgefüllt worden. Ganz speciell haben sich die Biderivate einer besonderen Aufmerksamkeit zu erfreuen gehabt; von den meisten Biderivaten kennt man jetzt die drei von der Kekulé'schen Theorie geforderten Modificationen und auch die Frage nach der Zusammengehörigkeit derselben ist bei einer grossen Anzahl in befriedigender Weise gelöst worden.

Merkwürdiger Weise hat bis jetzt nur ein einziges Dinitrobenzol dargestellt werden können; verschiedene allerdings nicht zahlreiche Versuche, welche zur Gewinnung einer isomeren Modification angestellt worden sind, haben entweder das schon bekannte Dinitrobenzol gegeben oder zu gar keiner Dinitroverbindung geführt. Die aromatische Theorie deutet selbstverständlich eine Anzahl von Methoden an, um zu einem isomeren Dinitrobenzol zu gelangen. So lag es beispielsweise nahe, das Nitranilin aus gewöhnlichen Dinitrobenzol in ein Dinitranilin zu verwandeln und aus letzterem die Amidogruppe zu eliminiren. V. Meyer und Stüber [1]) haben diesen Weg versucht; es ist ihnen aber auf keine Weise gelungen, eine zweite Nitrogruppe in das erwähnte Nitranilin einzuführen. Ein weiterer nahe liegender

[1]) Annal. Chem. Pharm. 165, 182.

Ausgangspunkt war in dem Griess'schen Bromnitrobenzol gegeben, in welchem Br und NO_2 dieselbe Stellung einnehmen, wie die beiden NO_2 im Dinitrobenzol; eine neu hinzutretende NO_2-Gruppe konnte hier zu der schon vorhandenen möglicherweise eine abweichende Stellung einnehmen; in den beiden anderen Bromnitrobenzolen stellt sich die zweite Nitrogruppe bekanntlich zu der vorhandenen genau wie im Benzol selbst. Unsere Erwartungen wurden jedoch getäuscht; trotz vielfacher Versuche ist es uns nicht gelungen, das Griess'sche Bromnitrobenzol in ein Dinitrobrombenzol überzuführen, aus allen Nitrationsmischungen wurde es unverändert wieder erhalten. Diese Wiederstandsfähigkeit des Bromnitrobenzols ist sehr auffällig; sie zeigt sich auch anderen Reagentien gegenüber, so lässt sich z. B. das Brom nicht gegen OH oder NH_2 austauschen. Wir haben vielfache Versuche angestellt, um diese Reactionen zu verwirklichen, aber dabei weder ein Nitroanilin, noch irgend erhebliche Mengen eines Nitrophenols erhalten. Bei Einwirkung von schmelzendem Kali wurde allerdings Nitrophenol gebildet, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung unterbleiben musste; auch alkoholisches Ammon wirkte einmal ein, der in geringer Menge erhaltene Körper schien aber eine Azoverbindung zu sein.

Die in Betreff des Dinitrobenzols erhaltenen negativen Resultate veranlassten nun noch einige weitere Versuche, um das vorgesteckte Ziel zu erreichen; wir haben diese Versuche aber einstweilen sistirt, da wir inzwischen fanden, dass bei der Ueberführung des Benzols in die Dinitroverbindung zwei Modificationen entstehen, deren Trennung ohne grosse Schwierigkeit gelingt.

Zur Darstellung des rohen Dinitrobenzols, dessen wir uns für die Bereitung des erwähnten Bromnitrobenzols bedient haben, wurde Benzol in eine Mischung von gleichem Volumen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ohne abzukühlen einfliessen gelassen und die ganze Mischung hernach noch kurze Zeit gekocht. Nach dem Abwaschen und Auspressen wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Hauptmenge des gewöhnlichen Dinitrobenzols zuerst auskrystallisirt und das neue trotz seiner Schwerlöslichkeit gelöst bleibt. Bleiben die Mutterlaugen einige Zeit stehen, so setzen sich bald krystallinische Krusten ab, die das zweite Dinitrobenzol enthalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol, worin das alte Dinitrobenzol leicht löslich ist, lässt sich dann das erstere in völlig reinem Zustande gewinnen.

Das auf diese Weise dargestellte Dinitrobenzol krystallisirt aus heissem Alkohol bei langsamem Erkalten in fast farblosen fächerförmig aneinander gereihten grossen Nadeln, bei raschem Erkalten werden kleinere glänzende Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 171 bis 2° und lässt sich mit grosser Leichtigkeit sublimiren; das Sublimat

besteht aus farblosen glänzenden Nadeln, welche ebenfalls bei 171 bis 172° schmelzen. In kaltem Alkohol ist das Dinitrobenzol ziemlich schwer löslich, in heissem bedeutend leichter; auch in Aether, Benzol und Chloroform löst es sich mit einiger Leichtigkeit; von Wasser wird es fast gar nicht gelöst.

Die Analyse ergab:

0.2208 Grm. lieferten 0.0502 H_2O und 0.3507 CO_2,
0.2355 Grm. lieferten 0.055 H_2O und 0.3726 CO_2.

	Ber. für $C_6H_4(NO_2)_2$.	Gefunden. I.	II.
C	42.85	43.31	43.15
H	2.38	2.52	2.59.

Die interessanteste Seite dieses Dinitrobenzols sind natürlich seine Beziehungen zu den andern Biderivaten; da sämmtliche den drei möglichen Dinitrobenzolen nahe stehenden Verbindungen bekannt sind, so war eine Feststellung derselben leicht. Ein einfacher Reductionsversuch mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure musste genügen. Wir haben beide Versuche ausgeführt und sind zu ganz übereinstimmenden Resultaten gelangt. Beim Behandeln mit Schwefelammonium liefert das Dinitrobenzol ohne Nebenprodukte das bei 146° schmelzende Nitranilin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften; beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Phenylendiamin, welches in weissen silberglänzenden Blättchen sublimirt und bei 140° schmilzt. Das Zinndoppelsalz dieses Phenylendiamins scheidet sich aus der heissen Lösung in voluminösen, weissen Nadeln aus, welche sich beim Stehen der Flüssigkeit in dicke kompakte Krystalle verwandeln.

Nach obigen Ueberführungen gehört das beschriebene Dinitrobenzol der Reihe des festen Bibrombenzols an; es ist ein Paraderivat und die bei diesen Derivaten so häufig beobachtete Regel, dass die Schmelzpunkte höher liegen wie bei den Isomeren, findet sich auch hier bestätigt. Das schon länger bekannte, früher als Paraverbindung angesehene Dinitrobenzol gehört dagegen allen neuern Untersuchungen zufolge der Metareihe an.

Ausser den beiden Dinitrobenzolen entstehen beim Nitriren des Benzols noch andere Körper; zunächst scheidet sich, wenn die Hauptmenge der festen Produkte entfernt ist, ein braunes, mit Wasserdämpfen nur schwierig überdestillirendes Oel ab, wir vermutheten in demselben die Orthoverbindungen, haben aber kein für diese Annahme sprechendes Reductionsprodukt erhalten können. In den letzten, schon ganz wässrigen Mutterlaugen findet sich dann noch ein in Nadeln krystallisirender Körper, welcher gegen 145° schmilzt und in Wasser ziemlich löslich ist. Vielleicht ist derselbe ein Trinitrobenzol, die

erhaltene Menge reichte aber zur genauen Untersuchung nicht aus, wir haben nur ein paar Reductionsversuche gemacht, welche die Abwesenheit eines Orthodinitrobenzols ergeben haben.

---

255. Moritz Traube: Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Nachstehende Versuche waren schon längere Zeit vor dem Erscheinen der Untersuchungen über die Alkoholgährung von Osc Brefeld[1]) von demselben Gesichtspunkte aus, d. h. zur Widerlegung der Pasteur'schen Gährungstheorie, unternommen worden.

Nach Pasteur[2]) soll die alkoholische Zersetzung des Zuckers abhängig sein von der gleichzeitigen Organisation, Entwicklung und Vermehrung der Hefezellen, und darauf beruhen, dass die Hefe, abweichend von allen übrigen Organismen, auch bei Ausschluss der Luft wachsen und den zu ihrem Leben nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen könne[3]). Es schien mir aber, wie ich das bereits in einer 1858 erschienenen Abhandlung[4]) ausgesprochen hatte, aus den bekannten Versuchen Gay-Lussac's[5]) über Gährung des Traubenmosts unzweifelhaft hervorzugehen, dass eine Entwicklung der Hefe ohne Anwesenheit von Sauerstoff unmöglich sei.

Ich veröffentliche diese Versuche erst jetzt, nachdem ich zu ganz entscheidenden, von denen Brefeld's abweichenden Ergebnissen gelangt bin.

Brefeld behauptet, dass die Hefe ohne Sauerstoffgas nicht wachsen könne auf Grund von Versuchen, die als entscheidend nicht gelten können. Er verfolgte mit dem Mikroskop das Wachsthum der Hefe in einer Kohlensäure-Atmosphäre und fand, dass es selbst dann noch fortdauerte, wenn die Kohlensäure zur Beseitigung des beigemengten Sauerstoffs durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure durchgegangen war. Anstatt es nun hierdurch, wenn auch nicht völlig erwiesen, so doch wenigstens wahrscheinlich zu finden, dass die Hefe auch ohne freien Sauerstoff wachsen könne, machte er, das zu Beweisende schon als erwiesen annehmend, den seltsamen Zirkelschluss,

---

[1]) „Untersuchungen über die Alkoholgährung," vorgetragen in der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg 26. Juli 1873.

[2]) Die Alkoholgährung." 1851. Deutsch übersetzt von Griessmayer. Augsburg 1871. S. 37.

[3]) Comptes rendus, 1862. Bd. 52. S. 1260.

[4]) Moritz Traube. Theorie der Fermentwirkungen. Berlin 1858. Ferd. Dümmler. S. 48 und 6.

[5]) Ann. de Chimie. Bd. 76. S. 245—260 (a. Trommsdorf Journal der Pharmacie. 1811. Bd. 20. S. 192.

dass die durch Pyrogallussäure gereinigte Kohlensäure noch freien Sauerstoff enthalte[1]), weil — sie das Wachsthum der Hefe auch dann noch unterhalte.

Man wird unter diesen Umständen der Meinung Brefeld's nicht beipflichten können, „dass seine Untersuchungen erst es möglich machen, die Technick (der Gährung) aus den Windeln der Empirie zu befreien und in rationelle Bahnen zu leiten."

Meine Versuche knüpften, wie bereits erwähnt, an die Experimente Gay-Lussac's mit Weintrauben an, die, über Quecksilber bei Ausschluss der Luft zerquetscht nicht in Gährung übergingen; diese trat erst dann ein, wenn auch nur die kleinste Menge Sauerstoff zugeführt wurde.

Welche Bedeutung hatte hier der Sauerstoff? Gay-Lussac wusste das nicht zu erklären, da ihm die organische Natur der Hefe unbekannt war. Bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse kann es nicht zweifelhaft sein, dass die auf den Schalen der Weintrauben sitzenden oder in der Luft enthaltenen Hefekeime sich im Traubensaft erst dann entwickeln können, wenn ihnen Sauerstoff zugeführt wird — eine Thatsache, die mit der Pasteur'schen Theorie im Widerspruch zu sein schien. Es war um so wünschenswerther, die Versuche von Gay-Lussac in etwas abgeänderter Weise — mit Anwendung einer Kohlensäure-Atmosphäre — zu wiederholen, als späterhin ein sonst sehr genauer Beobachter, van den Broek[2]), gefunden haben wollte, dass Weintrauben, in Kohlensäure-Atmosphäre zerquetscht, unter reichlicher Hefebildung in Gährung übergehen.

Versuch 1. 4. Februar 1873.

Der Apparat bestand aus drei Theilen:

1) einem in senkrechter Stellung befestigten vulkanisirten Kautschuckschlauch von 45^{mm} innerem Durchmesser, enthaltend ca. 300 Gr. spanische Weintrauben, die man durch Zusammendrücken des Schlauches zerpressen konnte,

2) aus einem Fläschchen, das den auslaufenden Traubensaft aufnahm,

---

[1]) Zur Prüfung seiner Angabe, dass es ihm durch alkalische Pyrogallussäure nicht, wohl aber durch Hefe gelungen sei, die Kohlensäure von beigemengtem Sauerstoff zu befreien, wurde folgender Versuch gemacht:

Zwei Reagenzröhrchen wurden über Quecksilber gestülpt, so dass ca. 30 CC. Luft darin blieben. In die eine Röhre *a* wurde 0.5 Gr. Pyrogallussäure, in die andere Röhre *b* 1 Gr. Hefe in 1 CC. Wasser suspendirt, eingeführt. In *a* stieg das Quecksilber rasch in die Höhe, so dass nach einer halben Stunde die Absorption des Sauerstoffs beendet war. In *b* war in gleicher Zeit kaum eine Spur Sauerstoff absorbirt oder in ein durch Kali absorbirbares Gas (Kohlensäure) verwandelt worden.

[2]) Liebig's Ann. d. Chemie. 1860. Bd. 115. S. 82.

3) aus einem Döbereiner'schen Kohlensäure-Apparat, der mit Marmor und Salzsäure beschickt wurde. Die Kohlensäure wurde durch Ueberleiten über Marmorstücke von Salzsäuredämpfen befreit.

Es war keinerlei Vorsorge getroffen, um die Keime der mikroskopischen Organismen von den Oberflächen der Beeren oder den Innenwänden der Gefässe zu beseitigen.

Bevor die Beeren zerquetscht wurden, war durch einen mehrstündigen Kohlensäurestrom alle Luft aus dem Apparat verdrängt worden. Die Flasche mit dem Traubensaft blieb während der ganzen Zeitdauer des Versuchs mit dem Kohlensäureapparat in Verbindung, ohne dass ein Gasstrom hindurchging, da das Ableitungsrohr geschlossen wurde. Die Kohlensäure-Atmosphäre stand sonach unter dem, im vorliegenden Falle 320^{mm} betragenden Druck der äusseren Flüssigkeitssäule im Döbereiner'schen Apparat, die um ein etwaiges Eindringen von atmosphärischer Luft durch Diffusion zu verhindern, mit einer Oelschicht bedeckt wurde. Man bezweckte durch die dauernde Verbindung mit dem Kohlensäureapparat, dass bei einer etwa vorhandenen Undichtigkeit nur Kohlensäure von Innen nach Aussen, aber keine atmosphärische Luft hineindringen konnte.

Der Traubensaft war, unmittelbar nachdem er ausgepresst worden, trübe und von grünlicher Färbung. Im Verlauf der nächsten Tage klärte er sich, während sich ein schmutzig weisser Niederschlag (wohl der Hauptsache nach geronnenes Protoplasma) absetzte.

Nach 18 Tagen wurde der Versuch beendet. Während der ganzen Dauer desselben war keine Gasentwicklung im Most zu bemerken. In der Flasche fanden sich 80 Gr. einer Flüssigkeit vor, die den unveränderten Geruch des frischen Traubensafts besass und keine Spur von Hefezellen oder sonstigen Organismen zeigte. Das Destillat von 70 Gr. des Mostes zeigte sich gänzlich frei von Alkohol und gab mit Jod und Kalilösung keine Jodoformkrystalle.

Die übrigen 10 Gr. des Mostes bei Seite gestellt, gingen bald in gewöhnliche alkoholische Gährung über unter reichlicher Hefebildung.

Versuch 2 (28. März 1873)

wurde in ähnlicher Weise, aber mit einigen Abänderungen angestellt. Der Apparat bestand nur aus:

1) einem Kohlensäureapparat,

2) einem damit verbundenen Stehcylinder, der 128 Gr. spanische Weintrauben enthielt und durch einen dreifach durchbohrten Kautschuckpfropf geschlossen war. Zwei Bohrungen dienten der Zu- und Ableitung der Kohlensäure; durch die mittlere Bohrung ging ein Messingstab mit angeschraubter Platte, der nach Austreibung der Luft herabgedrückt wurde, um die Beeren, wenn auch nicht vollständig auszupressen, doch soweit zu spalten, dass ein Theil des Saftes her-

ausquoll und die Beeren bedeckte. Das Ableitungsrohr mündete in ein Fläschchen mit Quecksilber. Nachdem die Beeren zerdrückt waren, wurde der Gasentwicklungsapparat entfernt und der Stehcylinder mit sammt der Quecksilbervorlage in ein mit Oel gefülltes Glasgefäss versenkt, um jedes Eindringen von Luft unmöglich zu machen. Trotz der mässigen Temperatur von 15° C. während der ersten Tage des Versuchs sah man beträchtliche Gasentwicklung auftreten, die aber nur ungefähr 3 Tage anhielt. Trotzdem man am 13 Tage das Versuchsobject in einen Raum von 23° mittlerer Temperatur brachte, trat weitere Gasentwicklung nicht mehr auf. Nach 34 Tagen wurde der Versuch beendet.

Die gespaltenen Beeren waren nicht mehr durchscheinend, wie bei Beginn des Versuchs, sondern durch ihre ganze Masse hindurch, wie durch Gerinnung, getrübt. Der ausgetretene Saft war klar, nur am Boden flockiger Niederschlag.

Die mikroskopische Untersuchung, die Hr. Prof. Ferdinand Cohn die Güte hatte, zu übernehmen, ergab:

1) In dem klaren Saft fand sich von Hefe und Bakterien keine Spur.

2) Der Niederschlag, der sich aus dem Saft abgesetzt hatte, zeigte isolirte Zellen und Zellgruppen mit coagulirtem feinkörnigem Protoplasma, daneben ausgelaufenes geronnenes Protoplasma, Krystallnadeln, Zellkerne, Vacuolen, dann auch grössere Krystalle, Säulen und Concremente, aber keine Hefe, keine Bakterien.

3) Die zerquetschten Beeren selbst enthielten eine trübe schleimige Masse, die aus mehr oder weniger coagulirtem undurchsichtig gewordenem Inhalt bestand.

In einzelnen Zellen Bündel von Krystallnadeln, aber auch hier keine Hefe oder sonstige mikroskopische Organismen.

Die chemische Untersuchung der Masse, die stark weinig roch, ergab, dass sich nur 0.5 Gr. absoluter Alkohol gebildet hatte und der grösste Theil des Traubenzuckers unzersetzt geblieben war. Die geringe Menge Alkohol hatte sich sonach ohne Mitwirkung von Hefe in den unverletzt gebliebenen Parenchymstücken der gespaltenen Weinbeeren gebildet. Ein Theil der Masse, nach beendigtem Versuch zerrieben und durch Leinwand filtrirt, in einem bedeckten Gefäss sich selbst überlassen, ging in wenigen Tagen unter starker Trübung in gewöhnliche, von reichlicher Hefebildung begleitete Weingährung über.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich als wesentliches Resultat, dass:

> in Weintraubensaft, dem für die Entwicklung der Hefe günstigsten Medium, bei Ausschluss des Sauerstoffgases Hefekeime nicht zur Entwicklung gelangen.

Hiernach schien die Theorie Pasteur's widerlegt. Da jedoch

entwickelte Hefe sich anders verhalten konnte, als Hefekeime, wurden weitere Versuche mit Bierhefe unternommen.

Als Nährflüssigkeit diente die von Pasteur angewandte Zusammensetzung: Zu 100 Gr. gelöstem Kandiszucker wurde eine filtrirte Abkochung von 40 Gr. frischer Hefe in 200 CC. Wasser (enthaltend 1.7 Gr. feste Bestandtheile) hinzugefügt und das Ganze auf 1 Liter verdünnt. 5 CC. dieser Lösung im Gewicht von 5.117 Gr. gaben, bei 100° getrocknet, 0.512 Gr. festen Rückstand.

Versuch 3. 1. Juli 1873.

200 CC. der Nährlösung im Gewicht von 205 Gr. (enthaltend 20.43 Gr. feste Bestandtheile, wovon 20 Gr. Zucker) wurden mit 7 Mgr. Hefe in einer Flasche von 600 CC. Rauminhalt, die mit einem, Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Fläschchen verbunden war, in ein Gefäss mit Oel versenkt, nachdem vor dem Zusetzen der Hefe die Nährlösung zur Austreibung der Luft 20 Minuten gekocht und vor- und nachher durch einen anhaltenden Strom Kohlensäure alle Luft aus der Flasche entfernt worden war.

Die von der geringen Hefemenge anfangs nur äusserst wenig getrübte Flüssigkeit war am dritten Tage sehr trübe geworden, während sich gleichzeitig ein erheblicher Bodensatz gebildet und deutliche Gährung eingestellt hatte. Als am 26 November der Versuch beendet wurde, schmeckte die nunmehr ganz klare Flüssigkeit noch stark süss und färbte Lakmus dauernd roth. Es hatte sich eine beträchtliche Menge Hefe abgesetzt, die völlig abgestorben war, da trotz der Anwesenheit von unzersetztem Zucker auch nach längerem Stehen an der Luft keine Gasentwicklung bemerkt werden konnte. Die Bestimmung des Rückstandes zeigte, dass von den 20 Gr. Zucker 7.83 Gr. zu flüchtigen Produkten vergohren waren.

Die Hefe 3mal mit kaltem Wasser gewaschen (wobei sie jedenfalls auch von ihren eigenen Bestandtheilen verlor) wog bei 100° getrocknet 0.103 Gr. [1])

Da nach mehrfachen Bestimmungen 100 Theile frisch ausgepresste Hefe bei 100° getrocknet einen Rückstand von 23.1 Theilen geben, so entspricht obiger Trockenrückstand 0.446 Gr. frisch gepresster Hefe; es hatte bei Ausschluss der Luft sonach eine 64fache Vermehrung der Aussaat stattgefunden [2]). Vor dem Trocknen mikroskopisch unter-

[1]) Um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass der Zucker vollständig weggewaschen war, wurde die getrocknete Hefe mit einer grösseren Wassermenge zweimal je ½ Stunde stehen gelassen. Wieder getrocknet, wog sie noch 0.097 Gr., hatte also nur unbedeutend an Gewicht verloren.

[2]) Bei quantitativer Bestimmung der Hefe wurde nur das berücksichtigt, was sich als unlöslich ausgeschieden hatte, nicht (wie von Pasteur geschehen ist) auch diejenigen Bestandtheile der Hefe, die im Laufe der Gährung in Lösung übergegangen waren.

sucht, zeigte sie neben wenigen grossen Zellen (wahrscheinlich der ursprünglichen Aussaat) eine grosse Menge sehr kleiner Zellen — wohl eine charakteristische Form der bei Sauerstoffausschluss gebildeten Hefe.

Dieser Versuch ist noch mehrere Male und mit demselben Erfolg wiederholt worden. Zwar wurden quantitative Bestimmungen nicht mehr gemacht, aber der Umstand, dass die im Beginn des Versuchs fast klare Flüssigkeit sich meist schon am dritten Tage beträchtlich trübte und reichlichen Bodensatz ablagerte, konnte es nicht zweifelhaft lassen, dass eine relativ beträchtliche Vermehrung der Hefe stattgefunden hatte.

Versuch 4. (1 Tag später, als der vorige begonnen) mit 300 CC. derselben Zuckerlösung und 0.008 Gr. Hefe. Die Flasche mit der Lösung wurde nicht in Oel versenkt, sondern mit einem mehrere Zolle in Quecksilber tauchenden Ableitungsrohr versehen, frei an der Luft stehen gelassen. Es konnte hierbei eine geringe Gas-Diffusion durch den Kautschuckpfropfen, der das Gefäss verschloss, stattfinden [1]). In der That ergab sich, als man den Versuch nach 5 Monaten beendete, eine stärkere Zersetzung des Zuckers und eine bedeutendere Vermehrung der Hefe, wie in dem vorigen Versuch. Von 30 Gr. Zucker waren 14.16 Gr. zu flüchtigen Produkten vergohren, während die nunmehr vollkommen abgestorbene Hefe (die, gewaschen, einen Trockenrückstand von 0.151 Gr. ergab, entsprechend 0.653 Gr. gepresster feuchter Hefe) sich um mehr als das 80fache vermehrt hatte.

Versuch 5. wurde an demselben Tage, wie Versuch 3. begonnen mit 300 CC. der nämlichen Zuckerlösung und 0.007 Gr. Hefe. Der Sauerstoff war hier nicht ausgeschlossen, indem die Flasche, nur zur Hälfte gefüllt, durch ein offenes Rohr mit der Luft communicirte; nach 5 Monaten roch die Flüssigkeit stark nach Essigsäure und enthielt nur noch 2.35 Gr. feste gelöste Bestandtheile. Es waren demnach 28 Gr. Zucker zu flüchtigen Produkten vergohren, während der Hefeabsatz (der allerdings auch Essighefe enthielt) einen Trockenrückstand von 0.297 Gr. ergab, entsprechend 1.29 gepresster Hefe. Es hatte sonach eine 184fache Vermehrung der Aussaat stattgefunden.

Aus Versuch 3 ergab sich das unerwartete Resultat, dass aus-

---

[1]) Dass eine solche Diffusion stattfindet, lehrt folgende Beobachtung: Man liess in zwei Kolben, die mit Kautschuckpfropfen und tief in Quecksilber tauchenden Ableitungsröhren versehen waren, Zucker mit Hefe gähren. Nach 5 Minuten hatte der starke Gasdruck im Innern einem beträchtlichen Minderdruck Platz gemacht, und das Quecksilber im Ableitungsrohr war in dem einen Falle um 5½, im andern um 10 Zoll nach innen gestiegen.

gebildete Hefe sich (in Uebereinstimmung mit der Angabe Pasteur's) auch bei Ausschluss des Sauerstoffs vermehren könne.

Anderseits zeigen Versuch 4 u. 5, dass Zutritt von freiem Sauerstoff die Entwicklung der Hefe wesentlich begünstigt. Während bei Ausschluss der Luft eine 64fache Vermehrung eingetreten war, hatte sich im Versuch 4, wo eine geringe Diffusion durch den Kautschuckpfropf stattgefunden hatte, die Hefe auf das 80fache, in Versuch 5 aber, wo der Zutritt der Luft nicht gehindert war, auf das 184fache vermehrt.

Der Vermehrung der Hefe entsprechend, hatten sich in Versuch 3 nur 7.83 Gr., in Versuch 4. 14.16 Gr., in Versuch 5. 28 Gr. Zucker zersetzt. Man könnte gegen Versuch 3 (namentlich in Folge der Brefeld'schen Abhandlung) den Einwand erheben, dass die aus Marmor entwickelte Kohlensäure freien Sauerstoff enthalten habe und dass dieser die Ursache der Vermehrung der Hefe gewesen sei.

Es wäre dann aber nicht einzusehen, warum sich in den Versuchen 1 und 2 mit Weintraubensaft, die mit Kohlensäure von der nämlichen Bereitungsweise angestellt worden waren, keine Hefe entwickelt hatte.

Aus den Versuchen Gay-Lussac's geht hervor, dass im Weintraubenmost Gährung (d. h. Hefe) auftritt, sobald auch nur die geringsten Mengen Sauerstoff zugeführt werden.

Gesetzten Falls aber auch, die Kohlensäure aus Marmor enthielte $\frac{1}{5000}$ Volum Sauerstoff, wie Brefeld angiebt, dann hätten in Versuch 3 in der Flasche von 600 CC. Rauminhalt neben 200 CC. Zuckerlösung noch 400 CC. Kohlensäure Platz gehabt mit einem Gehalt von $\frac{1}{15}$ CC. = $\frac{1}{10}$ Mgr. Sauerstoff. Es ist schwer anzunehmen, dass eine so geringfügige Menge die Ausscheidung von 446 Mgr. Hefe sollte veranlasst haben.

Indess — der Versuch hatte 5 Monate gedauert, und die Möglichkeit war nicht völlig ausgeschlossen, dass eine Diffusion von atmosphärischem Sauerstoff durch das Oel hindurch, in welches die Flasche versenkt war, stattgefunden hatte.

Es wurde demnach, um ein sauerstofffreies Medium für die Hefe herzustellen, ein Verfahren eingeschlagen, das, eine wesentliche Verbesserung des Pasteur'schen darstellend, zu ganz entscheidenden Ergebnissen führen musste [1]).

Pasteur hatte seine Versuche in folgender Weise angestellt: Er brachte in einen Glaskolben von ungefähr $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt 100 CC. Zuckerwasser, gemengt mit eiweissartigen Substanzen, zog dann den

---

[1]) Comptes rendus 1861, Bd. 52, S. 1260. Diese Versuche scheinen Brefeld ganz entgangen zu sein.

Hals des Kolbens vor der Lampe zu einer feinen offnen Spitze aus, die unter Quecksilber tauchte, während die Flüssigkeit im Ballon zur Austreibung der Luft gekocht wurde. Beim Erkalten trat das Quecksilber in den Kolben. Nachdem hierauf das ausgezogene Ende unter Quecksilber abgebrochen worden war, wurde eine kleine Menge Hefe eingeführt. Es stellte sich bald Vermehrung derselben und Gährung ein, die aber aufhörte, lange bevor der ganze Zucker zersetzt war. Auf 1 Theil der eingeführten Hefe wurden 60.80 bis 100 Theile Zucker zersetzt.

Gegen diese Versuche kann man aber den Einwand erheben, dass durch blosses Kochen der Sauerstoff möglicherweise nicht vollkommen aus einer Flüssigkeit entfernt werden kann, wie denn in der That meines Wissens directe Versuche darüber noch nicht angestellt sind. Man weiss nur, dass die letzten Antheile Luft dem kochenden Wasser mit grosser Hartnäckigkeit anhaften und dass die völlige Austreibung schon deshalb sehr schwierig wird, weil das Stossen der kochenden Flüssigkeit mit der Abnahme des Luftgehalts ungemein heftig wird.

Ich suchte deshalb den freien Sauerstoff in der Zuckerlösung in sicherster Weise auf chemischem Wege durch Zufügung einer leicht oxydablen, der Hefewirkung selbst nicht nachtheiligen Substanz zu beseitigen. Invertzucker reducirt Indigschwefelsäure in auch nur schwach alkalischer Lösung bei Erwärmung zu einem farblosen Körper, der an der Luft sich von Neuem bläut. Ist der Zutritt der Luft ausgeschlossen, so bleibt die Lösung farblos. Es ist klar, dass eine in solcher Weise reducirte Lösung ein ungemein feines Reagens auf freien Sauerstoff darstellt, und dass sie so lange nichts von diesem Gase enthalten kann, so lange sie nicht zuvor ihre blaue Farbe wieder erlangt hat.

Eine solche Flüssigkeit wurde dargestellt, indem man zu 100 CC. 10-procentiger Invertzuckerlösung Indigschwefelsäure bis zur starken Blaufärbung und 8 Mgr. Soda zufügte. Durch Kochen, auch schon durch Erwärmung bis zu 80° C. wird der Farbstoff reducirt. Es geschieht dies sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur (in einem Röhrchen über Quecksilber), dann aber äusserst langsam, erst nach einigen Tagen.

Bringt man eine solche farblos gewordene Lösung in lufthaltiges in einer Röhre über Quecksilber stehendes Wasser, so wird sie sofort gebläut.

Man überzeugte sich überdem, dass weder die Indigblauschwefelsäure noch geringe Sodamengen die Wirkung der Hefe beeinträchtigen [1]).

---

[1]) Mit einer solchen Lösung lässt sich nachweisen, dass auch Oel Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Erhitzt man sie unter einer Oeldecke von 8mm Höhe, so wird sie durch Reduction bald farblos, aber bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einer halben Stunde wieder blau. Selbst unter einer Oelschicht von 80mm

Es wurde nun in folgender Weise verfahren:

Versuch 6.

100 CC. einer lösliche Eiweissstoffe (Hefeabsud) haltenden 10procentigen Invertzuckerlösung wurden in einem Kolben nach der oben mitgetheilten Vorschrift Pasteur's durch Kochen von Luft befreit. Nachdem die Spitze unter Quecksilber abgebrochen war, wurden ca. 100 CC. jener kochendheissen, Indigschwefelsäure haltenden Zuckerlösung in den Kolben eingeführt. Es trat keine Bläuung ein; die Lösung im Kolben blieb schwach gelb gefärbt, wie vorher — ein Beweis, dass die schon vorher im Kolben befindlichen 100 CC. Zuckerlösung durch das Auskochen gänzlich von Luft befreit worden waren. Nach vollständigem Erkalten wurden 2 Mgr. Hefe eingeführt, die sich als begrenzter Fleck auf der Quecksilberfläche ablagerte. Erst 4 Tage nachher, bei einer Zimmertemperatur von 10—15° C., war eine deutliche Trübung der Lösung wahrzunehmen — jenes untrügliche Kennzeichen der Vermehrung mikroskopischer Organismen für alle mit Gährungsversuchen Beschäftigten — die in den nächsten Tagen noch beträchtlich zunahm. 13 Tage nach Einführung der Hefe war die Flüssigkeit wieder klar geworden, indem sich ein ansehnlicher Hefeniederschlag auf dem Quecksilber abgelagert hatte, dessen Oberfläche dadurch ganz blind geworden war. Die Gährung und mit ihr die Entwicklung der Kohlensäure war nunmehr beendet. Es war nur ein sehr kleiner Theil des Zukkers, ca. 600 Mgr., durch die Gährung zersetzt worden, mithin die 300fache Menge der ursprünglich zugesetzten Hefe.

Die mikroskopische Untersuchung ergab neben wenigen grossen Zellen der Hefeaussaat zahlreiche, viel kleinere Zellen der unter Ausschluss der Luft gebildeten Nachkommenschaft.

Versuch 7.

wurde mit folgender Abänderung angestellt: Es wurden in einem Glaskolben, dessen Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen war, 25 CC reines Wasser zur Austreibung der Luft gekocht und, nachdem beim Erkalten das Quecksilber eingedrungen war, die Spitze abgeschlagen. Man führte alsdann kochendheiss 90 CC. jener Indigschwefelsäure enthaltenden Invertzuckerlösung ein, der in diesem Falle auch Hefeabsud beigemengt war[1]).

Dicke tritt nach einer allerdings längeren Zeit wieder Bläuung ein. Ueber Quecksilber bleibt die Lösung farblos.

[1]) Ein noch einfacheres Verfahren zur Herstellung einer durchaus sauerstoffgasfreien Culturlösung für Hefe ist folgendes: 100 CC. der alkalischen Indigschwefelsäure und Hefeabsud enthaltenden Invertzuckerlösung wurden in einem Glaskolben (von 300 CC. Rauminhalt) bis zur Reduction des Farbstoffs gekocht, hierauf der Kolben rasch mit Quecksilber gefüllt und (entweder sofort oder nach vorherigem Erwärmen auf 80° C.) über Quecksilber gestürzt. Versuche, nach dieser Methode angestellt, ergaben dieselben Resultate wie Versuche 6 und 7.

Nach dem Erkalten wurden 2.5 Mgr. Hefe eingeführt.

Trotzdem die Lösung, wie ihre hellgelbe Farbe erwies, keine Spur von Sauerstoff enthalten konnte, trübte sie sich am dritten Tage dennoch, und es trat reichliche Vermehrung der Hefe ein unter so beträchtlicher Gährung[1]), dass am fünfzehnten Tage bereits 300 CC. Kohlensäure (entsprechend ca. 1.2 Grm. Zucker) gebildet waren, und die Flüssigkeit aus dem Kolben herausgedrängt wurde[2]).

Gegen die Beweiskraft der Versuche mit Indigschwefelsäure könnte man indess noch folgenden Einwand erheben;

Schützenberger fand, dass bei der Reduction von ammoniakalischem Kupferoxyd durch hydroschweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur[3]) Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird. Da dieser Körper bei Berührung mit Hefe in Wasser und Sauerstoff zerfällt, so war damit möglicherweise eine neue störende Sauerstoffquelle in obigen Versuchen gegeben. Zwar wäre dieser Sauerstoff durch die reducirte Indigschwefelsäure sofort wieder in Beschlag genommen worden, und es hätte nach Einführung von Hefe eine Bläuung eintreten müssen, was nicht der Fall war; um jedoch ganz sicher zu gehen, verschaffte ich mir Ueberzeugung durch folgende Versuche:

1) Wird eine durch Soda schwach alkalische, mit Indiglösung gebläute Invertzuckerlösung unter Luftausschluss durch Erwärmung auf 80° C. farblos, so tritt auf Zusatz von mit Schwefelsäure angesäuertem Eisenvitriol wohl Bläuung (durch die in dem Reagens aufgelöste Luft) aber keine Zerstörung des Farbestoffes ein. Durch Reduction der Indigschwefelsäure in der Wärme wird demnach kein Wasserstoffhyperoxyd gebildet.

2) Schüttelt man die durch Erwärmung reducirte Lösung während des Erkaltens mit Luft, so wird durch angesäuerten Eisenvitriol die blaue Farbe gänzlich zerstört. Durch Oxydation der reducirten Lösung an der Luft wird demnach Wasserstoffhyperoxyd erzeugt.

3) Erhitzt man die durch Schütteln mit Luft wasserstoffhyperoxydhaltig gewordene Lösung wieder auf 80° C., so wird das Hyperoxyd zerstört.

Durch Erhitzen der Lösung auf 80° C. wird demnach die Bil-

---

[1]) Viel intensiver war natürlich die Vermehrung der Hefe und die Gährung in einem gleichzeitigen Parallelversuch mit gleicher Lösung, in dem die Luft nicht ausgeschlossen war. Hier hatten sich nach Zusatz von nur 1.5 Mgr. Hefe am eilften Tage bereits mehr als 1200 CC. Hefe entwickelt.

[2]) Warum in meinen Versuchen durch eine bestimmte Menge Hefe-Aussaat bei Ausschluss der Luft viel mehr Zucker zersetzt wurde, als in den Pasteur'schen, habe ich noch nicht ermittelt. Es ist wahrscheinlich, dass Invertzucker leichter zersetzt wird, als der von Pasteur angewandte Candiszucker, und dass auch die Menge der beigefügten Eiweissubstanzen von Einfluss ist.

[3]) Comptes rendus Bd. 76, S. 1214.

dung von Wasserstoffhyperoxyd unter allen Umständen vermieden. Sie konnte auch in Versuch 6 und 7 nicht Statt finden, da die reducirte Indiglösung kochend heiss in den Kolben eingeführt wurde.

Meine Versuche bestätigen sonach in unanfechtbarer Weise die Behauptung Pasteur's, dass eine Vermehrung der Hefe auch in Medien Statt findet, die keine Spur von freiem Sauerstoff enthalten.

Ist aber dadurch auch Pasteur's Theorie erwiesen? Keineswegs. Der Verlauf des Experiments beweist im Gegentheil ihre Unhaltbarkeit. Bei Ausschluss der Luft erreicht die Gährung ihr Ende, nachdem erst der kleinste Theil des in der Lösung enthaltenen Zuckers zersetzt ist, während bei Zutritt der Luft, wie mehrfache Parallelversuche ergaben, die Gährung in der nämlichen eiweisshaltigen Zuckerlösung bis zum Verschwinden des Zuckers fortgeht, wenn keine Essiggährung dazwischen tritt.

Wenn, wie Pasteur meint, die Hefe im Stande wäre, den zu ihrem Wachsthum nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker zu entnehmen, woher kommt es dann, dass sie bei Ausschluss der Luft aufhört zu wachsen, wenn noch der grösste Theil des Zuckers unzersetzt ist?

Es lag die Vermuthung nahe, dass die Hefe bei Ausschluss des Sauerstoffs sich nicht auf Kosten des Zuckers, sondern der Eiweissstoffe des beigemengten Hefeabsuds ernährt und dass in reinen Zuckerlösungen bei Abschluss der Luft keine Vermehrung der Hefe, wohl aber noch Gährung stattfinden würde.

Versuch 8.

Es wurden 100 CC. 10 pCt. reiner Invertzuckerlösung (ohne Hefeabsud) unter Zusatz von Indigschwefelsäure und etwas Soda in einem 300 CC. grossen Kolben zum Kochen erhitzt, der dann rasch mit Quecksilber gefüllt und in die Quecksilberwanne gebracht wurde. Nach dem Erkalten liess man 4 Mgr. Hefe eintreten. Auch nach 5 Tagen war weder Trübung der Lösung eingetreten, noch Kohlensäure in Gasform entwickelt, da die geringe Menge dieses Gases in der Flüssigkeit gelöst blieb. Es wurden dann noch 41 Mgr. Hefe eingeführt, worauf schon nach 2 Tagen einige CC. freier Kohlensäure auftraten, die sich in weiteren 6 Tagen so vermehrte, dass die fortwährend klar bleibende Lösung zuletzt aus dem Kolben herausgetrieben wurde. Es war demnach durch 0.045 Gr. Hefe das 27fache Gewicht Zucker (ungefähr 1.2 Gr.) zersetzt worden, ohne dass ihre Wirkung vollständig erschöpft war. Eine Vermehrung der Hefe hatte bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff und löslicher Eiweisskörper nicht stattgefunden; weder hatte sich das Hefenhäufchen auf der Quecksilberfläche vergrössert, noch hatte sich die Lösung getrübt. Unter dem Mikroskop bot die Hefe das Aussehen der ursprünglichen

Aussaat grosszelliger, gewöhnlicher Bierhefe mit äusserst spärlicher Beimengung kleinerer Zellen dar. Alle diese Thatsachen beweisen, dass die Hefe, auch wenn sie sich nicht vermehrt, Gährung bewirkt und dass beide Prozesse in keinem ursächlichen Zusammenhang zu einander stehen.

Andere bereits bekannte Thatsachen stimmen mit diesem Ergebniss vollkommen überein.

Niemand wird annehmen wollen, dass reife Weintrauben auch bei Ausschluss der Luft wachsen. Aber gerade dann erzeugen sie, ohne dass hierbei Hefe auftritt, Alkohol, während sie bei Zutritt der Luft — also unter Umständen, die dem Wachsthum jedenfalls günstiger sind — das nicht vermögen.

So lange *Mycoderma vini* oder *penicillium glaucum* auf der Oberfläche einer zuckerhaltigen Flüssigkeit bei ungehindertem Zutritt der Luft wachsen, erzeugen sie keinen Alkohol; sie thun dies erst dann, wenn sie, untergetaucht, dem Zutritt der Luft entzogen werden und in ihrem Wachsthum gehemmt sind [1]).

Die Hefe selbst verhält sich ähnlich. Wird ihr bei etwas erhöhter Temperatur reichlich Sauerstoff zugeführt, so vermehrt sie sich in passender Nährflüssigkeit ungemein rasch, indem der Zucker nur zum Theil alkoholisirt, zum andern Theil verbrannt, oder zu Cellulose umgewandelt wird.

In den Presshefefabriken wird, wie mir Herr Professor Ferdinand Cohn und Hr. Dr. Winkler in Giessmannsdorf mittheilten, mit Hefe angesetzte Meische in erwärmten Räumen, in weiten, nur 27 Zoll hohen Bottichen der Berührung mit Luft ausgesetzt. Der mit der enormen Hefevermehrung verbundene Oxydationsprozess ist ein so intensiver, dass die Temperatur der Meische die der Umgebung um mehrere Grade übersteigt. Es wird hier aus dem Getreide bedeutend weniger Alkohol gewonnen, als bei der gewöhnlichen Gährung unter beschränktem Zutritt der Luft.

Pasteur erklärt diese Erscheinungen, indem er annimmt, dass die Alkoholbildung erst dann auftritt, wenn die pflanzlichen Organismen genöthigt sind, bei Entziehung des freien Sauerstoffs, dieses zu ihrem Leben nöthige Element aus dem Zucker selbst zu entnehmen und ihn zu zersetzen, geräth aber dadurch in offenbaren Widerspruch mit seiner ursprünglichen Theorie, der zufolge die Gährung an die Entwicklung und Vermehrung der Zellen geknüpft sein soll; denn die Vermehrung der Zellen, das Pflanzenwachsthum, wird, wie alle Beobachtungen übereinstimmend (auch bezüglich der Hefe) lehren, nicht durch Abhaltung der Luft, sondern durch Zuführung derselben wesentlich gefördert.

---

[1]) Pasteur, C. 1872. S. 784.

Man entgeht allen diesen Widersprüchen, wenn man die alkoholische Gährung als einen chemischen Process ansieht, bewirkt durch eine in der Hefe (und in allen süssen Früchten[1]) enthaltene chemische Verbindung — ein Ferment, dem, wie vielen andern sogenannten katalytischen Körpern, die Fähigkeit zukommt, Zersetzungen hervorzurufen. Vom Wachsthumprocess ist die Gährung abhängig nur insofern, als hierbei eine entsprechend grössere Menge des wirksamen Ferments erzeugt wird[2]).

In welcher Weise das in der Hefe enthaltene Ferment die Spaltung des Zuckers bewirkt, habe ich in meiner Abhandlung (Theorie der Fermentwirkungen) auseinandergesetzt. Ich habe dort an mehrfachen Beispielen gezeigt, dass so, wie es Körper giebt, die, wie Platin, Stickoxyd, (in der Schwefelsäurefabrikation) Indigschwefelsäure u. s. w., freien Sauerstoff auf andere Körper übertragen und deren Oxydation bewirken (Sauerstoffüberträger, Oxydationsfermente), — es auch solche Körper giebt, die bereits vorher gebundenen Sauerstoff zu übertragen d. h. auf der eine Seite Reduction, auf der andern Oxydation zu bewirken, im Stande sind.

Denken wir uns das Molekül des Zuckers aus 2 Atomgruppen zusammengesetzt, einer reducirbaren A und einer oxydablen B, so wird seine Spaltung durch das Hefeferment in der Weise bewirkt, dass es der Atomgruppe A Sauerstoff entzieht (das desoxydirte Produkt ist Alkohol), um ihn auf die Atomgruppe B zu übertragen, die dadurch zu Kohlensäure verbrannt wird.

Da der Sauerstoffüberträger während dieses Vorgangs nicht gesättigt und durch Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs immer auch wieder zu neuer Reduktion befähigt wird, so erklärt es sich, dass eine kleine Menge Ferment eine sehr grosse Menge Zucker zu spalten vermag.

---

[1]) Vielleicht in allen Pflanzenzellen.

[2]) Durch diese Annahme erklärt sich die Rolle des Sauerstoffs bei der Gährung in einfachster Weise:

a) Zutritt von Sauerstoff bewirkt in eiweisshaltigen Zuckerlösungen nur deshalb eine Beschleunigung der Gährung, weil er das Wachsthum der Hefe und damit eine vermehrte Production des Ferments herbeiführt. Ist eine genügende Menge Hefe und damit zugleich soviel Ferment erzeugt, als zur Zersetzung der gegebenen Zuckermenge genügt, so ist weitere Zufuhr von Sauerstoff überflüssig, da die Gährung selbst zu ihrem Ablauf dieses Gases nicht bedarf.

b) Jede weitere Zufuhr von Sauerstoff dient nur dazu, die Hefeproduction zu vermehren und die Ausbeute an Alkohol herabzusetzen, insofern der Zucker theils verbrannt, theils zur Cellulose der Hefezellen verbraucht wird.

c) In reinen Zuckerlösungen ist die Zufuhr von Sauerstoff überflüssig, da er bei Abwesenheit der Nährstoffe eine Neubildung der Hefe nicht oder nur in sehr geringem Masse (d. h. nur auf Kosten der alten Hefe) bewirken kann.

Gegen die chemische Auffassung der Gährung könnte indess noch ein gewichtiger Einwand erhoben werden.

Bekanntlich hat Lüdersdorff bereits 1846 [1]) die Frage, ob Gährung ein chemischer oder ein von Lebenskräften abhängiger physiologischer Process sei, dadurch zu lösen gesucht, dass er Hefe zerrieb und, da sie alsdann ihre alkoholisirende Kraft eingebüsst hatte, die Frage in letzterem Sinne entschieden geglaubt. Schmidt machte gegen die Beweiskraft des Versuchs mit Recht geltend, dass die Hefe während der eine Stunde dauernden Operation des Zerreibens durch den Sauerstoff der Luft chemisch verändert worden sei.

In neuerer Zeit hat man organisirte Objecte kennen gelernt, die sich zu Versuchen nach dem Principe Lüdersdorff's weit besser eignen als Hefe, insofern ihre Zertrümmerung mit Leichtigkeit auch bei Ausschluss der Luft bewirkt werden kann.

Wie Lechartier und Bellamy, späterhin Pasteur gefunden haben [2]), erzeugen unversehrte Weintrauben in sauerstofffreier Atmosphäre aus dem in ihnen enthaltenen Zucker reichlich Alkohol, ohne dass hierbei Hefe auftritt. Mein Versuch 2 mit gespaltenen Beeren beweist sogar, dass nicht allein die unverletzten Früchte, sondern auch Theile derselben und wohl überhaupt jede ihrer unverletzten Zellen bei Ausschluss der Luft Alkohol erzeugen können.

Mein Versuch 1 aber lehrt (wie auch schon das bekannte Gay-Lussac'sche Experiment), dass ausgepresster, zellenfreier Traubensaft unter den nämlichen Bedingungen (in sauerstofffreier Kohlensäure) keine Gährung erleidet. Durch blosses Heraustreten aus den Zellen verliert demnach der Weintraubensaft die Fähigkeit, aus seinem Zucker Alkohol zu erzeugen.

Ein ähnliches, noch schlagenderes Verhalten zeigt Apfelsinensaft, der sogar, wenn er längere Zeit in Berührung mit der Luft war, nachher bei Ausschluss derselben nicht in Gährung geräth, wie nachstehender Versuch lehrt.

Versuch 9. 30. Mai 1873.

a) eine unversehrte Apfelsine (*citrus aurantium sinensis*) wurde in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke gebracht;

b) in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre liess man 50 CC. Apfelsinensaft aufsteigen, der während des Auspressens mit der Luft reichlich in Berührung gekommen war;

c) in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke liess man die von einander getrennten Fächer einer abgeschälten Apfelsine aufsteigen.

---

[1]) Poggendorff's Ann. Bd. 67, S. 408.

[2]) Der erste Entdecker der Gährung unverletzter süsser Obst- und Beerenfrüchte ist eigentlich Doebereiner gewesen. (Schweigger's Journal f. Chem. u. Physik. 1828. Bd. 54. S. 420.

Schon nach wenigen Tagen hatten sich in a und c erhebliche Mengen Kohlensäure ausgeschieden, während der ausgepresste Saft in b auch nach 68 Tagen keine Spur dieses Gases entwickelt hatte.

Dem entsprechend konnte auch in a und c, aber nicht in b Alkohol nachgewiesen werden [1]).

In allen den angeführten Thatsachen könnte man den schlagenden Beweis finden wollen, dass Alkoholgährung ohne Mitwirkung von Zellen unmöglich, dass sie, wenn auch nicht, wie Pasteur meint, an den Wachsthumprocess gebunden, doch jedenfalls nicht ein rein chemischer, sondern ein von irgend einer Lebensthätigkeit der Zellen abhängiger vitaler Vorgang sei.

Aber auch diese Folgerung wäre voreilig.

Denn das Auspressen der Säfte ist nicht ein blos mechanischer, sondern gleichzeitig auch ein chemischer Eingriff in die Substanz der Früchte.

In der Zelle, wo die einzelnen Stoffe in bestimmter Weise neben einander gelagert sind, ist ihre wechselseitige Einwirkung eine andere als im Saft, wo sie durcheinander gemischt sind.

Vor allem ist es das Protoplasma, das eine sichtbare Veränderung erleidet, da es in den Zellen einen durchsichtigen Schleim, im ausgepressten Saft aber ein flockiges Gerinnsel darstellt (s. Vers. 1.) und mit diesem Prozess der Gerinnung scheint es auch eine chemische Veränderung erlitten zu haben, die mit dem Verlust seiner alkoholisirenden Kraft verknüpft ist.

In der That haben wir gesehen, dass die gespaltenen Trauben in Versuch 2. Kohlensäure nur in den ersten Tagen entwickelten und damit aufhörten, als ihr Parenchym trübe geworden, d. h. das Protoplasma geronnen war. Ganz unversehrte Trauben entwickelten unter denselben Umständen (in sauerstofffreier Atmosphäre) mit Beibehaltung der Durchsichtigkeit ihres Parenchyms noch nach Wochen Kohlensäure.

Nichts steht der Vermuthung entgegen, dass das Protoplasma der Pflanzenzellen ein chemisches, die alkoholische Gährung des Zuckers bewirkendes Ferment ist oder ein solches enthält, und dass seine Wirksamkeit nur deshalb an die Zelle geknüpft erscheint, weil bisher noch kein Mittel gefunden wurde, es unzersetzt aus der Zelle zu isoliren. Bei Zutritt der Luft oxydirt es den Zucker [2]) indem es freien

---

[1]) Ausgepresster Apfelsinensaft geht sogar bei fortdauernder Berührung mit Luft nicht in deutliche alkoholische Gährung über; es bildet sich wohl eine Schimmeldecke an der Oberfläche, aber keine Hefeschicht am Boden. Setzt man aber Bierhefe zu, so tritt regelmässige Gährung ein. Demnach giebt es Fruchtsäfte, die der alkoholischen Gährung durch Hefe fähig, aber kein geeignetes Medium für die in der Luft oder im Staube enthaltenen Hefekeime abgeben.

[2]) Moritz Traube: „Ueber die Respiration der Pflanzen." Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1859. S. 88.

Sauerstoff auf ihn überträgt, bei Ausschluss der Luft zersetzt es ihn, indem es Sauerstoff aus der einen Atomgruppe des Zuckermoleküls auf die andere überträgt, woraus einerseits ein Reductionsprodukt — Alkohol —, andererseits ein Oxydationsprodukt — Kohlensäure —, entsteht.

Die wesentlichsten Ergebnisse vorliegender Abhandlung sind folgende:

1. Hefekeime entwickeln sich ohne freien Sauerstoff selbst in dem ihrer Entwickelung günstigsten Medium, in Weintraubensaft, nicht. (Vers. 1 u. 2.)

2. Dagegen vermag sich entwickelte Hefe, wie Pasteur richtig behauptet, (die entgegengesetzte Behauptung Brefeld's ist unrichtig) auch ohne Anwesenheit jeder Spur von Sauerstoff in geeigneten Medien zu vermehren.

3. Die Behauptung Pasteur's, dass die Hefe bei Ausschluss der Luft den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen könne, ist unrichtig, denn ihre Vermehrung hört auf, wenn auch der bei weitem grösste Theil des Zuckers noch unzersetzt ist. (Vers. 3. 4. 6.) Es sind die beigemengten Eiweisskörper, die die Hefe bei Ausschluss der Luft zu ihrer Vermehrung verwendet.

4. In reiner Zuckerlösung verursacht Hefe alkoholische Gährung auch bei Abwesenheit jeder Spur von Sauerstoff und ohne sich hierbei zu vermehren. Die Behauptung Pasteur's, die Gährung des Zuckers sei an den Process der Organisation der Hefe geknüpft, ist unrichtig.

5. Während Weintrauben bei Ausschluss der Luft Alkohol aus ihrem Zucker erzeugen, auch wenn sie stark verletzt sind (Vers. 2.), hat der ausgepresste Saft diese Eigenschaft nicht mehr (Vers. 1.).

6. Hieraus ist aber nicht mit Nothwendigkeit zu schliessen, dass die alkoholische Gährung ein vitaler, von der Lebensthätigkeit der Zellen abhängiger Process sein müsse.

Schliesslich sage ich wärmsten Dank meinem verehrten Freunde Herrn Professor Dr. Poleck, der mir die Benutzung des chemischen Laboratoriums des pharmaceutischen Instituts in zuvorkommendster Weise gestattete und sich an den ersten Experimenten über Traubenmost sogar persönlich betheiligte.

Breslau, 15. Juni 1874.

---

256. J. Piccard: Ueber die Constitution des Chrysins und des Tectochrysins.

(Eingegangen am 15. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In früheren Mittheilungen (Berichte VI, S. 884, 890 und 1160) habe ich für das Chrysin und das Tectrochrysin, auf Grund ihrer Haloïdderivate die Formeln $C_{15}H_{10}O_4$ und $C_{16}H_{12}O_4$ aufgestellt, nebenbei auf die Möglichkeit einer Homologie mit dem Alizarin hingewiesen, sonst aber die Frage der Constitution ganz unberührt gelassen. Ueber diesen letzteren Punkt will ich nun einer ausführlichen Arbeit, welche mit anderen als Festschrift zur Einweihung der neuen chemisch-physikalischen Anstalt in Basel vor Kurzem erschienen ist (Schultze's Universitäts-Buchdruckerei 1874) folgende kurze Notiz entnehmen.

I. Chrysin.

Mit Zinkstaub, genau unter denselben Umständen unter welchen Alizarin die schönste Sublimation von Anthracen liefert, wurde kein festes Hydrocarbür sondern nur wenige Tropfen einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, welche alle äusseren Charaktere eines Gemenges von Benzol und Toluol zeigte, erhalten. Das Chrysin ist somit kein Derivat des Methylanthracens.

Von anderen Mitteln wurden, aber ohnes positives Ergebniss, versucht: schweflige Säure, Natriumamalgam, Chromsäure, Kaliumpermanganat u. a. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure habe ich früher schon berichtet, dass neben einem Nitroderivat Kohlensäure, Oxalsäure und Benzoësäure entstehen.

Viel entscheidendere Resultate wurden mit kochenden Alkalien erzielt. Mit Barytwasser bei gewöhnlichem Druck verläuft die Zersetzung sehr träge; zugeschmolzene Glasröhren werden durch das Alkali bei 180 — 200° derart angegriffen, dass sie gewöhnlich springen; viel rascher aber nicht ohne heftiges Stossen, starkes Aufschäumen und noch andere praktische Schwierigkeiten, deren Ueberwindung anfangs einige Mühe kostete, erfolgt die Reaction mit concentrirter Kalilauge bei gewöhnlichem Druck im Kolben am Liebig'schen Kühler. Die Spaltung ist so vollständig und so glatt als nur wünschbar: es destillirt mit den Wasserdämpfen Acetophenon (Methylphenylketon) und es blieben im Rückstand an Kali gebunden. Benzoësäure, Essigsäure, Phloroglucin und die braunen Farbstoffe, welche überall als sekundäre Oxydationsprodukte des letzteren Körpers auftreten.

Nach Ueberführung des Aetzkalis in Carbonat, wobei Kieselsäurehydrat mit etwa unverändert gebliebenem Chrysin gefällt werden, entzieht absoluter Alkohol dem trockenen Rückstand die Salze der

beiden Säuren. Die mit fractionirter Krystallisation verbundene Ausfällung durch Schwefelsäure lieferte unter allen Umständen nur Benzoësäure von 121° Schmelzpunkt und die Destillation des sauren Filtrats nur Essigsäure, welche als Silbersalz analysirt wurde. Der in Sulfat verwandelte Carbonatrückstand giebt dem Alkohol oder dem Aether neben etwas Farbstoff, Phloroglucin ab, dessen Reinheit durch fractionirte Fällung mit Bleiacetat, durch wiederholte Krystallisation und durch Analyse festgestellt wurde.

Ausser diesen drei Hauptzersetzungsprodukten, Benzoësäure, Essigsäure und Phloroglucin, entstehen bei der Einwirkung von Baryt oder Kali auf Chrysin stets geringe Mengen eines flüchtigen Stoffes, welcher durch seinen äusserst angenehm bittermandel-salicylartigen Geruch lange vor den anderen aufgefallen war; er geht mit den Wasserdämpfen über, und sammelt sich unten im Destillat in Form von farblosen, öligen Tröpfchen, deren Menge leider sehr gering ist. Erst nachdem 40 Grm. Chrysin (die Hälfte meines ganzen Vorrathes) auf diese Weise verarbeitet wurden, erhielt ich eine zur Untersuchung genügende Quantität, circa 2 Grm. im Ganzen. Die durch eine einfache Rectification von der Hauptmasse des Wassers befreite, stark lichtbrechende, bewegliche Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte zu grossen wasserhellen rhombischen Tafeln, welche bei 15° schmelzen, bei 200° sieden. Aus der Dampfdichtebestimmung, welche nach Gay-Lussac ausgeführt, 3.97, d. h. ein Molekulargewicht von 115, und aus einer Verbrennung, welche 78.9 pCt. C und 6.8 pCt. H ergab, berechnet sich die Formel $C_8 H_8 O$, das heisst diejenige des Methylphenylketons $C_6 H_5 . CO . CH_3$.

Die geringe Menge (5 bis 6 pCt.), in welcher dieses letztere Zersetzungsprodukt auftritt, deutet darauf hin, dass es schwerlich ein constitutives Derivat des Chrysins sein könne, sondern viel eher als secundäres Produkt der gegenwärtigen Einwirkung des Acetates und des Benzoates, beider im *statu nascendi* zu betrachten ist, trotz der niedrigen Temperatur, bei welcher die Reaction verläuft. Es wäre wohl von Interesse in dieser Richtung nach analogen Fällen zu suchen.

Die verhältnissmässig leichte und jedenfalls sehr glatte Spaltbarkeit des Chrysins durch Kalilauge, macht es wahrscheinlich, dass man es hier mit einer ätherartigen Verbindung zu thun habe, in welcher das Phloroglucin — wie in den Seifen der ebenfalls dreiatomige Glycerinalkohol — das positive Radical, Benzoësäure und Essigsäure die negative Radicale liefern. Zwischen den beiden Formeln:

$$C_{22} H_{16} O_6 + 3 H_2O = C_6 H_6 O_3 + 2 C_7 H_6 O_2 + C_2 H_4 O_2$$
$$C_{15} H_{10} O_4 + 3 H_2O = C_6 H_6 O_3 + C_7 H_6 O_2 + C_2 H_4 O_2$$

kann ausser der Elementaranalyse, welche viel eher zu Gunsten der zweiten spricht, nur das quantitative Verhältniss der Zersetzungspro-

dukte den definitiven Entscheid geben; und von den drei Zersetzungsprodukten eignet sich offenbar die Benzoësäure am besten, welche mit beinahe quantitativer Genauigkeit bestimmt werden kann. Die erste Formel erfordert 65 pCt., die zweite 48 pCt.; gefunden 42—45 pCt. Benzoësäure. Das Chrysin ist darnach zu betrachten, als ein Phloroglucin, in welchem ein Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl, ein zweites durch Acetyl ersetzt, und das dritte Hydroxyl ganz als Wasser ausgetreten ist:

$$C_6H_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\OCOCH_3\\OH\end{cases} - H^2O.$$

Es fragt sich nun: wo muss das Wasser genommen werden? Geschieht dieses im Innern eines einzigen Moleküles so hätte man abgesehen von chinonartigen Verbindungen, die Wahl zwischen verschiedenen Formeln, welche dadurch charakterisirt sind, dass die zwei Seitenketten unter sich oder eine derselben mit dem Benzolkern doppelt verbunden wären. Z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}OCOC_6H_4\\OCOCH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}OC_6H_4CO\\OCH_2\ CO\end{cases}$$

$$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\OCOCH_2\end{cases}} \qquad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}OCOCH_3\\OCOC_6H_4\end{cases}}$$

Verlieren hingegen zwei Moleküle zusammen zwei Wasser, so findet die Doppelbindung zwischen beiden Benzolkernen statt:

$$\begin{matrix}C_6H_2\\ \|\\ C_6H_2\end{matrix}\begin{cases}OCOC_6H_5\\OCOCH_3\end{cases}$$
$$\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\begin{cases}OCOC_6H_5\\OCOCH_3.\end{cases}$$

Es ist zwar bei den aromatischen Körpern eine derartige Doppelbindung zweier Benzolkerne nirgends sicher constatirt; aber unter den Fettkörpern giebt es analoge Fälle genug, welche eben dadurch ausgezeichnet sind, dass die Auflösung des Moleküls in Folge von Wasseraufnahme gerade an der Doppelbindung mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht, indem von den vier frei werdenden Valenzen zwei durch H und zwei durch OH gesättigt werden.

Versuche das Chrysin durch directe Wasseraufnahme in den gesättigten Körper $C_{15}H_{12}O_5$ zu verwandeln, haben bisher zu keinem Resultat geführt.

Zum Schlusse entnehme ich noch der oben citirten Arbeit, dass die nun gelungene Darstellung des Chlorchrysins zu derselben Formel $C_{15}H_8Cl_2O_4$ geführt hat, wie die übrigen Haloïdderivate.

II. Tectochrysin.

Die Gewinnung einer neuen kleinen Portion Tectochrysin hat mir erlaubt meine früheren Angaben — bis auf diejenige des Schmelzpunktes, welcher bei 163° und nicht wie früher irrthümlich angegeben bei 130° liegt — zu bestätigen und in einigen Punkten zu ergänzen.

Eine zweite Elementaranalyse gab:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{16}H_{12}O_4$.
C	71.23	71.65
H	4.52	4.44.

Da sich aus der mittleren Zusammensetzung der Haloïdderivate des Chrysins und des Tectochrysins eine Differenz im Molekulargewicht von 15 ergiebt, darf kaum noch ein Zweifel bestehen, das letzteres das nächsthöhere Homolog des ersteren ist.

Gegen Alkalien zeigt das Tectochrysin eine viel grössere Widerstandsfähigkeit, was sich am einfachsten durch den Mangel einer Doppelbindung erklären liesse. Sonst aber konnte mit aller Entschiedenheit Acetophenon, Benzoësäure und Essigsäure nachgewiesen werden. Vom Phloroglucin war entweder durch das längere Kochen alles verharzt worden oder von anfang an nichts vorhanden. Statt dessen scheint das Tectochrysin einen orcinartigen Körper zu enthalten und folgende Constitution zu haben:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}O\,CO\,C_6H_5\\O\,CO\,CH_3\\CH_3\end{array}\right.$$

III. Ueber ein Phloroglucinanhydrid.

Bei einem Versuche Phloroglucin von beigemengter Benzoësäure durch Sublimation zu befreien, stieg die Temperatur unversehens zu hoch, und das Ganze schmolz unter scheinbarer Verkohlung. Die dunkle blasige Masse schmeckte nicht im Geringsten mehr süss und gab dem Aether, diesem ausgezeichneten Lösungsmittel des Phloroglucins, so gut wie gar nichts ab. Durch viel kochendes Wasser wurde ein Stoff extrahirt, welcher sich beim Erkalten in Form eines weissen, amorphen, geschmacklosen Pulvers ausschied, und nach zweimaliger Reinigung mit Wasser und Aether folgende Zusammensetzung zeigte:

	Gefunden bei 180° getrocknet.	Berechnet nach $C_{12}H_{10}O_5$.
C	61.25	61.53
H	4.43	4.28
O	34.32	34.19
	100.00	100.00.

Diese, so viel mir bekannt ist, noch nicht beschriebene Verbindung, erweist sich somit als ein durch Anhydrirung condensirtes

Phloroglucin, welches zum letzteren in demselben Verhältniss steht, wie die Stärke zum Traubenzucker. Ihre Constitution ist wohl ohne Zweifel:

$$\begin{matrix} C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \\ O \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH. \end{cases} \end{matrix}$$

Universitätslaboratorium Basel, 10. Juni 1874.

---

257. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meinem letzten, im 9. Hefte, S. 683 abgedruckten Berichte wurden in weiterer Verfolgung der Acetessigester-Synthesen einige neue Thatsachen festgestellt.

XVI. Der von Hrn. Dr. Ruegheimer durch genaue Zersetzung von Natriumacetessigester mit Jod dargestellte Diacetbernsteinsäureester bildet in reinem Zustande vollkommen farblose und durchsichtige, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche, rhombische Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 77° liegt. Die Verbindung ist bei höherer Temperatur ausserordentlich unbeständig und fängt schon beim Schmelzen an, sich zu zersetzen. Die Analyse ergab 55.85 pCt. Kohlenstoff und 7.30 pCt. Wasserstoff gegen 55.82 und 6.98 pCt., welche die Formel $C_{12}H_{18}O_6$ verlangt.

XVII. Der von Hrn. Dr. Conrad aus reinem Natriumacetessigester und Monochloressigester dargestellte Acetbernsteinsäureester kann — allerdings unter jedesmaliger partieller Zersetzung — destillirt werden. Der Siedepunkt wurde bei dreimal wiederholter Fractionirung bei 260° bis 263° gefunden. Die Verbindung ist ein farbloses Oel von 1.079 specif. Gewicht bei 21° gegen Wasser von 17°.5. Sie lieferte 55.63 pCt. Kohlenstoff und 7.45 pCt. Wasserstoff, während sich aus der Formel

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$$

beziehungsweise 55.55 und 7.56 berechnen. Bei der Destillation hinterbleibt stets ein dunkler, an Diacetsäure reicher Rückstand.

XVIII. Ganz ähnliche Eigenschaften hat der von Hrn. L. Ehrlich aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester gewonnene Acetmalonsäureester, dessen Hauptmenge nach mehrmaliger, eben-

falls von theilweiser Zersetzung begleiteter Fractionirung zwischen 238° und 240° als farbloses Oel von 1.080 specif. Gewicht bei 23° übergeht. Die Verbrennung ergab 53.52 pCt. Kohlenstoff und 7.23 pCt. Wasserstoff. Die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . CO . O . C_2 H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CO . O . C_2 H_5 \end{array}$$

verlangt 53.46 und 6.93 pCt.

Hr F. Zeidler stellte durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumacetessigester und Jodallyl den Allylacetessigester dar. Derselbe ist ein wasserhelles Oel von 0.982 specif. Gewicht bei 20° und lieferte 63.40 pCt. C und 8.33 pCt. H, während sich aus der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . CO . O . C_2 H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2 . CH : CH_2 \end{array}$$

63.52 und 8.23 pCt. berechnen.

Neu begonnen sind die Reactionen zwischen Natriumacetessigester einerseits und Aethylenchlorürhydrat und Epichlorhydrin andererseits, welche ebenfalls den früher geschilderten normalen Verlauf zeigen.

Ueber die zweckmässigste Methode zur Darstellung des Acetessigesters sowie über die bei derselben stattfindenden Vorgänge führe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Conrad systematische Versuche aus und werde demnächst, beim nahen Abschlusse derselben, Bericht erstatten.

---

258. Th. Knösel: Weitere Mittheilung über Jodthalliumverbindungen.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Im Anschluss an meine erste Notiz über diesen Gegenstand folgt heute eine weitere, da inzwischen fortgesetzte Versuche mit Analysen mehr Licht in die Sache gebracht haben, wobei die früheren Voraussetzungen zum Theil nicht bestätigt worden sind.

Zunächst befasste ich mich mit der schwarzen Verbindung, von der ich mir eine kleine Quantität möglichst rein darstellte: das erste Produkt wurde wiederholt mit Jodwasser gekocht und umkrystallisirt, abfiltrirt, mit Spiritus zuletzt ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Hierbei sei gleich bemerkt, dass diese Verbindung in kaltem Alkohol etwas löslich ist und aus demselben durch Wasser ausgefällt werden kann; heisser Alkohol hingegen zersetzt sie. Als analytische Methode wurde das Abrauchen mit Schwefelsäure an-

gewandt, welche sehr gute Resultate gab und auch schnell ausführbar ist.

Eine Verbindung	TlJ_3	würde enthalten	84.872	pCt.	Tl.
- -	TlJ_2	- -	44.541	-	-
- -	Tl_2J_3	- -	51.711	-	-
- -	TlJ	enthält	61.631	-	-
- -	Tl_2SO_4	-	80.952	-	-

Die Analyse ergab nun folgende Zahlen:

1) 0.4360 Gr. Substanz lieferten:

$$0.2925 \text{ Gr. } Tl_2SO_4 = 0.236784 \text{ Gr. Tl.}$$
$$= 54.308 \text{ pCt. Tl.}$$

2) 0.5020 Gr. Substanz lieferten:

$$0.3345 \text{ Gr. } Tl_2SO_4 = 0.270784 \text{ Gr. Tl.}$$
$$= 53.941 \text{ pCt. Tl.}$$

3) 0.8860 Gr. Substanz lieferten:

$$0.5960 \text{ Gr. } Tl_2SO_4 = 0.482474 \text{ Gr. Tl.}$$
$$= 54.455 \text{ pCt. Tl.}$$

Diese Zahlen entsprechen am besten der Verbindung Tl_2J_3; sowohl die Differenzen der drei Zahlen unter sich, als auch der ziemlich bedeutende Unterschied mit der berechneten Zahl 51.711 rührt lediglich von der leichten Zersetzbarkeit her, welcher die Substanz unterworfen ist; denn wie schon erwähnt, kann man bei gewöhnlicher Temperatur das entweichende J mit dem Geruch wahrnehmen.

Zur weiteren Controle wurde das bei vorstehenden Analysen erhaltene geschmolzene Tl_2SO_4 in kochendem H_2O gelöst (es war absolut neutral) und dann mit KJ ausgefällt; hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht: Bei allmäligem Zusatz von KJ löste sich das anfangs ausgefällte TlJ wieder, bis die Menge zu gross ward. Das anfangs orangefarbige Produkt ging rasch ins Gelbe über. Um bei der Analyse einen Verlust von gelöstem TlJ auf ein Minimum zu beschränken, wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag noch weiter gekocht, bis das Volumen auf etwa 10 CC. eingeengt war; dabei zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass der Niederschlag nach und nach schön grün wurde, wobei er aus dem käsigen Zustand in einen pulvrig-krystallinischen überging. Als die eingeengte Flüssigkeit erkaltete, setzten sich die schon früher beobachteten mikroskopischen, das Licht sehr stark brechenden Krystalle ab. Wegen Mangel an Zeit mussten diese Niederschläge 2 Tage lang stehen, wonach sie sich wieder rein gelb gefärbt hatten. Sie wurden auf gewognen Filterchen gesammelt, wobei aus Vorsicht immer wieder die abfiltrirte Mutterlauge zurückgegeben wurde, bis der ganze Niederschlag auf dem Filterchen war, worauf er mit möglichst wenig kaltem H_2O ausgewaschen wurde. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit, ein Beweis dafür, dass TlJ in reinem H_2O leichter löslich, als in KJ-

haltigem. Hierin ist auch die Fehlerquelle zu suchen, wegen welcher die Bestimmungen als TlJ immer etwas zu niedrig ausfallen, wie auch die folgenden Zahlen beweisen. Es wurden erhalten:

1) 0.3815 Gr. TlJ, entsprechend 0.23512 Gr. Tl anstatt 0.23678 Gr.
2) 0.4365 - - - 0.26902 - - - 0.27078 -
3) 0.7780 - - - 0.47949 - - - 0.48247 -

Es war nun sehr interessant, Näheres über die grüne Verbindung zu erfahren. Zu diesem Zwecke wurde trocknes TlJ längere Zeit mit H_2O gekocht, wobei sich eine dunkler grüne Substanz bildete, da das getrocknete TlJ von dichterer Beschaffenheit als das frisch gefällte ist. Mit dieser Substanz wurden Analysen und weitere Versuche angestellt, die klar darthaten, dass diese grüne Verbindung nur eine andere Modification der gelben ist. Da nach der frühern Annahme diese nur Tl_2J sein sollte, wurde die Masse erst mit Schwefelsäure und dann noch mit Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht, wobei sich nicht die geringste Gewichtsveränderung ergab. Das erhaltne Tl_2SO_4 wurde ebenfalls wieder gelöst, mit KJ ausgefällt, der Niederschlag in die grüne Verbindung übergeführt, deren Umänderung in die gelbe nicht abgewartet, sondern sie wurde als solche gewogen und darauf mit Jodwasser erwärmt, wodurch die gelbe Verbindung erhalten wurde; das Gewicht derselben stimmte mit der ursprünglichen Substanz und der dann erhaltnen grünen Substanz sehr gut überein. Folgendes sind die erhaltnen Zahlen:

1) 0.2375 Gr. Substanz gaben: 0.1805 Gr. Tl_2SO_4 = 0.146118 Gr. Tl.
= 61.524 pCt. Tl.
2) 0.3970 - - - 0.3020 - - = 0.244475 Gr. Tl.
= 61.579 pCt. Tl.

Die später erhaltnen Gewichte von dem grünen und gelben betrugen:

1) 0.2345 Gr. 2) 0.3920 Gr.

Die Bildung des grünen und die Rückbildung in das gelbe TlJ können durch mannigfache Dinge hervorgerufen und unterstützt werden. Bei dem Kochen eines zuletzt erhaltnen gelben Niederschlags wollte die grüne Farbe durchaus nicht eintreten, was bei den andern vier sehr leicht gegangen war, trotzdem die Lösung mit dem Niederschlag schon über eine Stunde gekocht hatte. Es wurden alle Nebenumstände verglichen, und das Einzige, was bei diesem Versuch anders war, war, dass wegen der starken Nachmittagssonne die Jalousien des Laboratoriums heruntergelassen waren. Ich ging deshalb mit meinem Bechergläschen in die Sonne, und im Moment war die grüne Farbe da. Die Rückbildung erfolgt durch verschiedene Mittel; bis jetzt ganz unverändert blieb die grüne Verbindung, wenn sie durch Kochen von reinem TlJ mit reinem H_2O erhalten war, während einige Salze die Rückbildung in die gelbe Modification anregen und bewirken; bis

jetzt sind dahin untersucht Jodwasser, KJ. Diese zuerst gemachten Beobachtungen führten zu der Annahme, dass dem grünen TlJ Jod entzogen worden sei, doch dieselbe Rückbildung veranlasst auch das Antichlor, welche Erscheinung zwar früher schon bemerkt, aber anders erklärt worden war. Ist zur Herstellung frisch gefälltes gelbes TlJ benutzt worden, so ist die Neigung zur Rückbildung eine grössere, als wenn schon getrocknetes gelbes TlJ verwandt worden war; im letzteren Falle ausser durch Behandlung mit Jodwasser oder Antichlor noch leicht, wenn man den Niederschlag mit KJ-Lösung angefeuchtet an der Luft stehen lässt.

Auch die trockne Substanz lässt sich wieder in die gelbe zurückführen; erhitzt man sie nämlich, aber sehr vorsichtig in einem Röhrchen, so wird sie gelb; erhitzt man zu stark, wird sie orangeroth; beim Schmelzen und Sublimiren erhält man, wie schon erwähnt, rothe durchsichtige Körperchen die nach längerer Zeit gelb werden und dabei ihre Durchsichtigkeit verlieren; schon beim Betrachten mit der Loupe erkennt man als Ursache des Letzteren ein Krystallinischwerden durch die ganze Masse, womit sie gleichzeitig einen etwas grünlichen Schein annimmt. Das durch Erhitzen ohne Schmelzen roth gewordne Produkt bleibt unverändert so, so dass man in demselben Röhrchen rothes, grünes und gelbes TlJ neben einander, herrührend von derselben Substanz, haben kann.

Diese Jodthalliumverbindung erinnert sehr an das Jodquecksilber, während die schwarze Verbindung mit dem $Tl_2 Cl_3$ correspondirt, welches schon beobachtet worden ist, wie im Lehrbuch von Strecker und an anderen Orten zu lesen ist.

Kalk, den 23. Juni 1874.

---

259. B. Peitzsch: Ueber die Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. Juni.)

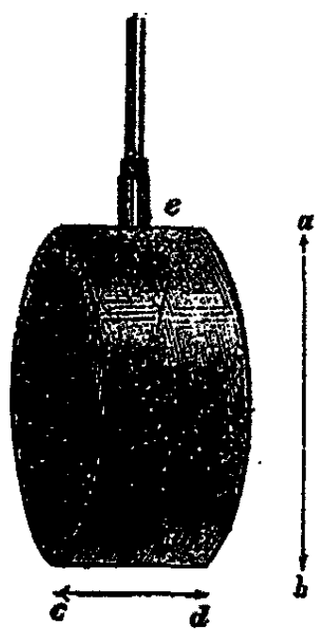
Behandelt man Schwefelharnstoff mit der äquivalenten Menge Aethyloxalsäurechlorid, so findet sofort eine äusserst lebhafte Reaktion statt unter Entwicklung grosser Mengen Salzsäure und eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das wahrscheinlich Kohlenoxyd ist. Das Reaktionsprodukt ist eine röthlichgelb gefärbte, zähe Masse, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und öftere Behandlung mit Thierkohle gereinigt, schliesslich vollkommen farblose, rhombische Prismen liefert, deren Analyse Zahlen ergeben hat, aus welchen die Formel $C_4 O_2 SN_2 H_8$ folgt. Ich bin augenblicklich mit

der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt und werde mir erlauben, über die Resultate derselben der Gesellschaft demnächst Mittheilung zu machen.

260. Arnold Heintz: Vorlesungsversuch zur Osmose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Eine osmotische Scheidewand sei einerseits von reinem Wasser, andererseits von einer Solution (Salz, Zucker, Gummi oder dergl.) benetzt, welche die Molekularporen der Scheidewand langsamer durchwandert als das reine Wasser. Nach den hierauf bezüglichen Versuchen von Liebig, Ludwig, Vierordt und Baranetzky darf als bekannt vorausgesetzt werden, dass eine specifisch schwerere Salzlösung durch eine senkrechte Membran mit dem specifisch leichteren, reinen Wasser in dialytische Berührung gebracht, bei beiderseitig gleichem Niveau dennoch steigen kann. Diese Erscheinung lässt sich mit einem einfachen Instrument in kurzer Zeit veranschaulichen.



Ueber die nach aussen verdickten Ränder der aus Blech oder Glas gefertigten kleinen Trommel (ab = 8—12 Ctm., cd = 3—5 Ctm.) spannt man feuchte Schweinsblase, die nach einander in Wasser, Alkohol, Aether, Alkohol, Wasser gewaschen ist, und bindet sie dicht und fest. Am Cylindermantel befindet sich seitlich ein kurzer Rohrstutzen e. Durch denselben fülle man, nachdem die Membran vollkommen mit Wasser getränkt ist, Zuckerlösung von 10—30 pCt. Zucker, setze ein kurzes, offenes Manometer von 2—4 Mm. lichter Weite (etwa ein Fragment einer Barometerröhre) mittelst eines kurzen Kautschukschlauches absolut dicht in den Rohrstutzen ein und stelle die kleine Trommel so in Wasser, dass aussen und im Manometer gleiches Niveau, die Membranen und das Steigerohr senkrecht stehen. In wenigen Stunden ist die Flüssigkeit im Manometer um 8—13 Ctm. (3—5 Zoll) gestiegen; da sich mittlerweile der Zucker dem äusseren Wasser mittheilt, so hört das Steigen mit der Zeit auf und die Flüssigkeit sinkt wieder; zu Anfang steigt die Zuckerlösung besonders schnell, doch darf man hierbei nicht übersehen, dass dass Manometer selbst als Capillarrohr wirkt.

Das beschriebene Instrument ist sehr billig und lässt sich zu wiederholten Malen benutzen; ich habe es den sogenannten künstlichen Zellen von Hofmeister und Sachs nachgebildet.

Bei dieser Gelegenheit sei daran erinnert, dass bei einem solchen Vorgange Endosmose und Elektricität in Wechselbeziehung stehen, dass diese durch jene und umgekehrt erregt werden können. Dieser Satz unterstützt nun die von der botanischen Physiologie gemachte Hypothese, dass die Saftströmungen der Pflanzen nicht ohne Elektricität sich vollziehen. Halte man die Arbeiten von Quincke über Diaphragmenströme (Poggendorff's Annalen BB. 107, 110 und 113) und die glänzenden Experimente von du Bois-Reymond über die physiologische Elektricität (speciell des animalischen Nervensystems) mit diesem Theorem zusammen, so erscheint die Hoffnung nicht zu kühn, dass es mit hinlänglich subtilen Instrumenten gelingen werde, bei dem Lebensprocess und der Saftcirculation der Pflanzen diese Elektricität dermaleinst direct nachzuweisen.

---

261. H. Schröder: Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper.

(Eingegangen am 26. Juni.)

III. Antimonsilberblende und Kalkspath.

§ 4. Die hier zu benutzenden Beobachtungen sind:

a. Rhombischer Silberglanz, Acanthit $= Ag_2 S$; $m = 248$.
Von Joachimsthal $s = 7.31$ bis 7.36 Kenngott; i. M. $s = 7.335$ u. $v = 33.8$.
Von Joachimsthal $s = 7.188$ bis 7.326 Dauber; i. M. $s = 7.257$ u. $v = 34.2$.
Von Grube Himmelsfürst, Freiberg $s = 7.164$ bis 7.236 Dauber; i. M. $s = 7.202$ u. $v = 34.4$.
Von Freiberg $s = 7.02$ Breithaupt; $v = 35.3$.

b. Antimonglanz $= Sb_2 S_3$; $m = 340$. Rhombisch.
$s = 4.620$ Mohs; $v = 73.6$.
$s = 4.626$ Breithaupt; $v = 73.5$.
Vom Andreasberg $s = 4.624$ Schröder; $v = 73.5$.
Künstlich: schwarzes krystallinisches Pulver i. M. $s = 4.627$ H. Rose (P. A. 89, 123) $v = 73.5$.

c. Antimonsilberblende, dunkles Rothgültigerz $= 3 Ag_2 S, Sb_2 S_3$; $m = 1084$.
Rhomboëdrisch mit Kalkspath isomorph (G. Rose).
$s = 5.787$ bis 5.844 Breithaupt; $v = 185.5$ bis 187.5.
Von Bräunsdorf bei Freiberg $s = 5.856$ Schröder; $v = 185.1$.
Von Littfeld, Siegen; $s = 5.864$ bis 5.945, i. M. $s = 5.904$ Schröder; $v = 183.6$.
$s = 5.7$ bis 5.9 Dana's Angabe; $v = 183.7$ bis 190.2.

Ich halte hiernach $v = 184$ etwa für das wahrscheinlichste Volum der reinen Antimonsilberblende.

§ 5. Das Volum des Arragonits = $CaCO_3$ ist 33.9 bis 34 u. das des Kalkspaths = $CaCO_3$ ist 36.8 (Pogg. Ann. 106, 247). Das des Schwefelantimons ist 73.6 (§ 4). Nimmt man an, dasselbe sei mit diesem seinem ursprünglichen Volum in der Antimonsilberblende enthalten, so drängt sich sofort die Wahrnehmung auf, dass Vol. $Sb_2 S_3 = 73 \times 6 = 2 \times 36.8 = 2$ Volum Kalkspath ist, und nun bleibt für $3\ Ag_2 S$ das Volum $184 - 73.6 = 110.4 = 3 \times 36.8$, das ist drei Volum Kalkspath.

§ 6. Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, dass das rhomboëdrische Schwefelsilber des dem Kalkspath isomorphen Rothgültigerzes selbst das Volum des Kalkspaths hat und das halbe Volum des mit ihm verbundenen Schwefelantimons. Andererseits hat das rhombische Schwefelsilber für sich, der Acanthit, das Volum 34.0, d. i. das Volum des Arragonits.

IV. Bournonit und Arragonit.

§ 7. Der Bournonit hat nach G. Rose die Form des Arragonits, ist jedoch nach Hessenberg von anderer Spaltbarkeit als der Arragonit. Bournonit = $2PbS, Cu_2S, Sb_2S_3$; $m = 976.8$. Es ist beobachtet:

a. Vom Meiseberg: $s = 5.703$ Zincken, $s = 5.759$ Bromeis, $s = 5.779$ Rammelsberg } i. M. $s = 5.747$ u. $v = 170.0$.

b. Von Naudorf: $s = 5.844$ Zincken, $s = 5.834$ Bromeis, $s = 5.863$ Rammelsberg } i. M. $s = 5.847$ u. $v = 167.1$.

c. Von Wolfsberg: $s = 5.759$ Zincken, $s = 5.834$ Bromeis, $s = 5.726$ Rammelsberg } i. M. $s = 5.785$ u. $v = 168.9$.

Mit dem Bournonit isomorph und isoster ist das:

d. Nadelerz = $2PbS, Cu_2S, Bi_2S_3$; $m = 1148.8$.

Von Beresowsk, Ural: $s = 6.757$ Frick; $v = 170.0$. (Pogg. Ann. 31, 529.)

§ 8. Nun ist sehr bemerkenswerth, dass das Volum des Bournonits gleich ist 5 Volum Arragonit, denn $5 \times 34 = 170$, gleich wie das Volum der Antimonsilberblende gleich ist 5 Volum Kalkspath $= 5 \times 36.8$. Ob dem entsprechend im Bournonit und Nadelerz Sb_2S_3 und Bi_2S_3 mit dem Volum $68 = 2 . 34 = 2$ Vol. Arragonit, und PbS und Cu_2S mit dem Volum 34 des Arragonits anzunehmen sind, muss ich einstweilen in Frage gestellt sein lassen, da die Componenten für sich mit diesen Volumen noch nicht beobachtet sind.

V. Stephanit und Polybasit.

§ 9. Mit dem Volum 36 bis 36.8 scheint das Schwefelsilber, und mit dem doppelten Volum 72 bis 73.6 scheint das Schwefelantimon in mehreren Verbindungen, z. B. auch im Stephanit und im Polybasit enthalten.

a. Für Stephanit $= 5\,Ag_2\,S,\ Sb_2\,S_3$, $m = 1580$, rhombisch ist beobachtet:

Von Freiberg $s = 6{,}28$ Frenzel, $v = 251.7$.

Von Przibram $s = 6.269$ Dana's Angabe; $v = 252.0$.

b. Für Polybasit, für hexagonal gehalten, nach Decloizeaux rhombisch, ist beobachtet:

Der Polybasit von Freiberg enthält nach H. Rose's Analyse (Pogg. Ann. 75, 573) $S = 16.35$; $Sb = 8.39$; $As = 1.17$; $Ag = 69.99$; $Cu = 4.11$; $Fe = 0.29$ ist also nahe $(\frac{4}{5}\,Sb_2\,S_3 + \frac{1}{5}\,As_2\,S_3)$ auf $9\,Ag_2\,S_3$ und zwar $\frac{9}{11}\,Ag_2\,S + \frac{2}{11}\,Cu_2\,S$. Hiefür ist $m = 2490$.

H. Rose hat beobachtet $s = 6.214$, womit $v = 400.7$.

Ich erhielt an einer schönen Krystallgruppe $s = 6.147$ Schröder; $v = 405.1$.

§ 10. Ist nun Vol. $Ag_2\,S = \frac{1}{2}$ Vol. $Sb_2\,S_3$, so ergiebt sich:

Für Stephanit $= 5\,Ag_2\,S,\ Sb_2\,S_3 = 252$,

also $\frac{252}{7} = 36 =$ Vol. $Ag_2\,S = \frac{1}{2}$ Vol. $Sb_2\,S_3$,

und für Polybasit, wenn man von dem Kupfer- und Arsengehalt absieht:

Polybasit $= 9\,Ag_2\,S,\ Sb_2\,S_3 = 399$ bis 403,

also $\frac{400 - 405}{11} = 36.3$ bis $36.8 =$ Vol. $Ag_2\,S = \frac{1}{2}$ Vol. $Sb_2\,S_3$.

VI. Regulärer Silberglanz und Polyargyrit.

§ 11. Der reguläre Silberglanz oder Argentit $= Ag_2\,S$; $m = 248$ von Freiberg ist nahe reines Schwefelsilber:

$s = 7.269$ bis 7.317 i. M. $s = 7.293$ Dauber; $v = 34.0$.

Der reguläre Polyargyrit von Wolfach, Schwarzwald, ist nach Petersen's Analyse $= 12\,Ag_2\,S,\ Sb_2\,S_3$; $m = 3316$;

$s = 6.974$ Petersen; $v = 475.5$ oder in runder Zahl 476.

Nun ergiebt sich, weil im regulären Polyargyrit der reguläre Silberglanz mit seinem ursprünglichen Volum vorauszusetzen ist:

$$12\,Ag_2\,S,\ Sb_2\,S_3 = 476$$
$$12\,Ag_2\,S = 408 = 12 \,.\, 34$$
$$Sb_2\,S_3 = 68 = 2 \,.\, 34,$$

also das reguläre $Sb_2\,S_3 = 68 = 2$ Vol. reg. Silberglanz. Eine einzelne Beobachtung dieser Art kann Zufall sein. Im Zusammenhang mit der allgemeinen Thatsache, dass die Componentenvolume stets in einfachen Verhältnissen stehen, ist sie beachtenswerth.

VII. Volumconstitution der Schwefelblei-Schwefelantimon-Verbindungen mit drei und weniger Atomen Pb S auf $Sb_2 S_3$.

§ 12. Auch das Schwefelblei scheint in einer Reihe von Verbindungen mit dem Volum ½ Schwefelantimon = 36 etwa vorzukommen. Die hier zu beachtenden Beobachtungen sind:

a. Heteromorphit (Federerz) = 2 Pb S, $Sb_2 S_3$; $m = 818$. Rhombisch. Nach Sart. v. Waltershausen's Messungen mit dem Antimonglanz von gleicher Krystallform.

Von Wolfsberg, Harz, $s = 5.639$ Zincken; $v = 144.0$.

Von Mägdesprung $s = 5.693$ bis 5.719 Rammelsberg; $v = 143.0$ bis 143.7.

b. Chiviatit = 2 Pb S, $Bi_2 S_3$; $m = 990$. Mit Heteromorphit isomorph.

Von Chiviato, Peru; $s = 6.920$ Rammelsberg; $v = 143.1$.

Heteromorphit und Chiviatit sind demnach isoster, wie auch Wismuthglanz mit Antimonglanz isoster vorkömmt.

c. Boulangerit = 3 Pb S, $Sb_2 S_3$; $m = 1057$. Krystallform unbekannt.

Von Altenberg, Schlesien; $s = 5.825$ Websky; $v = 181.5$, i. M. $v = 179.8$.

Von Merzen, Rheinland, $s = 5.935$, G. v. Rath; $v = 178.1$, i. M. $v = 179.8$.

d. Plagionit = 5 Pb S, 4 $Sb_2 S_3$; $m = 2555$. Monoklin (Pogg. Ann. 28, 421.)

Von Wolfsberg, Harz; $s = 5.4$ G. Rose; $v = 473$.

e. Zinckenit, Bleiantimonglanz = Pb S, $Sb_2 S_3$; $m = 579$. Rhombisch.

Von Wolfsberg, Harz; $s = 5.30$ bis 5.35 G. Rose; $v = 108.4$ bis 109.2.

§ 13. Den Schlüssel für das Verständniss der Volumconstitution dieser Körper bildet der Heteromorphit und Chiviatit, welche mit dem Antimonglanz gleiche Krystallform haben. Es ist daher in denselben das Schwefelantimon mit seinem ursprünglichen Volum 73 etwa voraussetzen, und es ergiebt sich hiermit, dass das Schwefelblei in diesen Verbindungen ein halb so grosses Volum = 36 bis 36.5 hat.

Ist in der That Vol. Pb S = ½ Vol. $Sb_2 S_3$, so ergiebt sich:

a. u. b. Heteromorphit = 2 Pb S, $Sb_2 S_3$ und Chiviatit 2 Pb S, $Bi_2 S_3$ = 144,
also $\frac{144}{4} = 36$ = Vol. Pb S = ½ Vol. $Sb_2 S_3$ u. $Bi_2 S_3$.

c Boulangerit = 3 Pb S, $Sb_2 S_3$ = 178.1 bis 181.5,
also $\frac{180}{5} = 36$ = Vol. Pb S = ½ Vol. $Sb_2 S_3$.

d. Plagionit = 5 Pb S, 4 $Sb_2 S_3$ = 473; monoklin,
also $\frac{473}{13} = 36.4$ = Vol. Pb S = ½ Vol. $Sb_2 S_3$.

e. Zinckenit = Pb S, $Sb_2 S_3$ = 108.4 bis 109.2.
also $\frac{108}{3\,15}$ = 36 = Vol. PbS = ½ Vol. $Sb_2 S_3$.

§ 14. Die ganze Reihe der § 4 bis § 13 erwähnten Sulfurete bietet ausnahmslos eine Bestätigung der allgemeinen Thatsache dar, dass die Volume der Componenten einer Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

Die beständige Wiederkehr gewisser Grundvolume giebt einen deutlichen Fingerzeig, dass, von der kleinen Ungleichheit des Volummaasses für verschiedene Krystallformen und Elemente abgesehen, alle Volume sich auf ein gemeinsames Mass werden zurückführen lassen.

Mannheim, im Juni 1874.

---

262. O. Wallach: Ueber ein neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

Man kennt seit langer Zeit schwefelhaltige Derivate des Cyans und der Nitrile, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff au diese Körper dargestellt worden; so wurde von Gay-Lussac die Flaveanwasserstoffsäure, von Wöhler die Rubeanwasserstoffsäure, von Cahours das sogenannte Thiobenzamid[1]) erhalten, während von der Blausäure eine entsprechende Verbindung noch nicht gewonnen ist. Durch direkte Vereinigung von Blausäure und Schwefelwasserstoff in Gasform scheint sich unter gewöhnlichen Bedingungen eine solche auch nicht erzielen zu lassen, indess bin ich auf anderem Wege zu einem Körper gelangt, welcher zu dem noch nicht isolirten Additionsprodukt von Blausäure und Schwefelwasserstoff in nahe Beziehung gesetzt werden kann.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Cyankalium in Wasser (oder auch verdünntem Ammoniak) Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen hat, so setzen sich aus derselben bald gelbe Nadeln ab, deren Menge sich bei weiter fortgesetztem Einleiten des Gases erheblich vermehrt. Die beste Ausbeute an dem neuen Stoff erhielt ich, wenn ich in einem Kolben 100—200

---

[1]) Alles, was man über diesen Körper weiss, namentlich aber auch der Umstand, dass derselbe beim Entschwefeln mit HgO nicht Benzamid giebt, sondern Benzonitril regenerirt, scheint darauf hinzuweisen, dass er kein wahres Thiobenzamid $C_6 H_5 C\begin{cases} S \\ NH_2 \end{cases}$ ist, sondern dass ihm wohl eher die Constitution $C_6 H_5 C\begin{cases} SH \\ NH \end{cases}$ zukommt.

Gr. Cyankalium mit soviel Wasser übergoss, dass es gerade damit bedeckt wurde und nun so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis die Masse schwarz und undurchsichtig geworden war. Es sammeln sich dann am Boden des Gefässes gelbe Flocken an, die durch Filtration von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Schwefelkalium befreit werden können. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurde das Produkt dann weiter gereinigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_4 H_5 N_3 S_2$.		Gefunden.	
C_4	48	30.20	30.27	30.53
H_5	5	3.14	3.39	4.21
N_3	42	26.41	26.51	25.95
S_2	64	40.24	40.54	40.78
	159	100.00.		

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die neue Verbindung die Formel $C_4 H_5 N_3 S_2$ und diese Formel entspricht

$$(4CNH + 2SH_2) - 1NH_3,$$

so dass man anzunehmen berechtigt ist, es habe sich zunächst die Verbindung $2CNH + SH_2$ (entsprechend der Flaveanwasserstoffsäure $2CN + SH^2$) gebildet und von dieser haben sich 2 Moleküle unter Ammoniak-Austritt vereinigt. Für den Verlauf der Reaction lässt sich danach folgende Gleichung aufstellen:

$$4CNK + 5H_2S = 2K_2S + SH_2 . NH_3 + C_4 H_5 N_3 S_2$$

Was die Eigenschaften des Körpers $C_4 H_5 N_3 S_2$ betrifft, so ist er durch sein prächtiges Aussehen, das dem des Musivgoldes vollständig entspricht, ausgezeichnet und dieser Umstand veranlasst mich — so lange man einen rationellen Namen aus der Formel nicht abzuleiten vermag — für denselben den Namen Chrysean vorzuschlagen.

Das Chrysean ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und krystallisirt daraus in platten, biegsamen Nadeln; die wässrige Lösung reagirt neutral. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, aus welchen es unverändert krystallisirt. Eine bemerkenswerthe Reaction giebt seine Lösung in Schwefelsäure oder Salzsäure mit Fichtenholz, welches, in diese Lösungen getaucht, sich sofort roth färbt.

Mit wässrigen Lösungen giebt: essigsaures Blei nach einiger Zeit einen schwachen, weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag, beim Erwärmen tritt sofort Schwärzung ein; Eisenchlorid beim Erwärmen schwarze Fällung; salpetersaures Silber einen hochrothen, sehr schnell sich schwärzenden Niederschlag; Platinchlorid (bei Zusatz von HCl) sofort eine braune Fällung.

Um die Entschwefelungsprodukte des Chryseans kennen zu lernen, wurde eine wässrige Lösung desselben mit gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden war und dann filtrirt. Im Rückstand fand sich Schwefelquecksilber, im Filtrat basisches Cyanquecksilber vor: es war also eine einfache Spaltung in Schwefelwasserstoff und Blausäure eingetreten.

Eine eigenthümliche Veränderung erleidet das Chrysean durch salpetrige Säure. Fügt man zu seiner Lösung in Wasser etwas rauchende Salpetersäure, oder verdünnte Salpetersäure und Zink, oder salpetrigsaures Kalium und Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth und alsbald füllt sich das Gefäss mit rothen, schwammigen Flocken, die getrocknet eine amorphe Masse von grünem Glanz darstellen. Leider ist es mir noch nicht gelungen, diesen Körper krystallisirt und somit für eine zuverlässige Analyse geeignet zu erhalten. Es löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter und zwar mit fuchsinrother Farbe in Alkohol und in Aether. Mit Leichtigkeit wird er von Natronlauge und Kalilauge, gleichfalls mit rother Farbe aufgenommen und kann aus den Lösungen mit Säuren wieder ausgefällt werden.

Durch diese Operation wird indess eine Reinigung nicht erreicht, denn es tritt dabei eine theilweise Zersetzung ein, die sich durch einen Geruch nach Ammoniak beim Lösen in Alkalien, durch einen Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ausfällen mit Säuren bemerklich macht. Sehr schöne Farbreactionen zeigt die alkoholische Lösung des rothen Farbstoffes, wenn man sie mit Alkalien versetzt. Bei Hinzufügung sehr geringer Mengen entsteht eine prachtvoll grüne Färbung, die sehr schnell wieder verschwindet. Setzt man etwas mehr Alkali hinzu, wird die Lösung schön violett, aber auch diese Farbe lässt sich nicht fixiren, sondern schlägt bald wieder in ein schmutziges Roth um.

Aus den bisher gemachten Analysen die Zusammensetzung der rothen Verbindung erschliessen, so wie die Constitution der beschriebenen Körper durch rationelle Formeln ausdrücken zu wollen, unterlasse ich vor der Hand und begnüge mich damit, der Gesellschaft die vorstehenden vorläufigen Resultate meiner Untersuchung mitzutheilen.

---

263. C. Wurster und E. Nölting: Resorcin aus Dinitrobenzol.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Das aus Dinitrobenzol durch Ersetzen einer Nitrogruppe durch Brom erhaltene bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol ist vor Kurzem von C. Wurster und Grubenmann[1]) durch Ersetzen der anderen

[1]) Diese Berichte VII, S. 416.

Nitrogruppe durch Brom in Metadibrombenzol übergeführt; da nun letzteres [1]), wie Einer von uns nachgewiesen, durch Einführung von Carboxylan Stelle des Broms Metabrombenzoesäure und Isophtalsäure liefert, so war damit auch das Dinitrobenzol als zur Reihe der Isophtalsäure gehörig erkannt.

Es war nun von Interesse, das als Ausgangsmaterial dienende Bromnitrobenzol in ein Bihydroxylbenzol umzuwandeln, um auch diese mit den Phtalsäuren verknüpfen zu können.

Ein Uebergang vom Dinitrobenzol zu einem Phenole liegt schon vor: Körner [2]) erhielt durch Schmelzen mit Kali aus dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Jodphenol Resorcin. In analoger Weise haben wir das Bromnitrobenzol, Fp. 56°, übergeführt. Dasselbe wurde amidirt, das bei 16° schmelzende Bromanilin vermittelst der Diazoverbindung in Bromphenol umgewandelt, und dieses lieferte beim Schmelzen mit Kalihydrat reines Resorcin ohne Spuren seiner Isomeren.

Resorcin aus Bromnitrobenzol, Fp. 56°.

Bei 56° schmelzendes Bromnitrobenzol, aus Bromnitroamidobenzol [3]) gewonnen, wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eingedampft, das salzsaure Bromanilin von der Mutterlauge getrennt, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, in Wasser gelöst und mit Kalihydrat versetzt, das abgeschiedene Oel abgehoben und destillirt. Das bei 241.5° siedende farblose Oel erstarrte in einem Kältegemisch zu einem Krystallkuchen; nach einiger Zeit hatte sich dasselbe an der Luft und sogar im zugeschmolzenen Rohre braun gefärbt.

Das Bromanilin wurde mit wenig concentrirter Salpetersäure übergossen und unter guter Abkühlung Salpetrigsäureanhydrid bis zur vollständiger Lösung des Niederschlages eingeleitet, sodann die tief grün gefärbte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt. Auf Zusatz von viel wasserfreiem Aether fiel die Diazoverbindung krystallinisch und farblos heraus. Das salpetersaure Bromdiazobenzol wurde in viel Wasser gelöst, einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt, wobei die Flüssigkeit etwas Harz abschied, dann aufgekocht, von dem Harze abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb das gebildete Bromphenol als gelbliches Oel, welches sich über Schwefelsäure rasch röthlich färbte. Auch bei längerem Stehen im luftverdünnten Raume erstarrte dasselbe nicht. Dieses Metabromphenol, mit dessen näherer Untersuchung wir beschäftigt sind, siedet unzersetzt bei 227—229°. Die Analyse ergab:

---

[1]) Diese Berichte VI, S. 1486.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137, S. 211.
[3]) Diese Berichte VII, S. 416.

Berechnet für C_6H_4BrOH.		Gefunden.
Br	46.24	46.36.

Zur Ueberführung in ein Bihydroxylbenzol wurde das Bromphenol in wenig Kalilauge gelöst, festes Kalihydrat hinzugesetzt, eingedampft und geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb beim Abdestilliren des Aethers ein dunkel gefärbter Syrup, welcher bei der Destillation im Kühler zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Der Siedepunkt lag bei 265—270°, der Schmelzpunkt der abgepressten und nochmals destillirten Krystalle bei 102°. Sie besassen den charakteristisch süssen Geschmack des Resorcins und lösten sich mit Leichtigkeit in Wasser auf; die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid die Resorcin-Reaction und reducirte ammoniakalisches Silbernitrat.

Um auf die Isomeren des Resorcins zu prüfen, wurde die wässerige Lösung der Krystalle mit Bleiacetat versetzt; es entstand kein Niederschlag, war also kein Brenzcatechin gebildet. Ebensowenig konnte Hydrochinon nachgewiesen werden; beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelte sich kein Chinongeruch. Es lag also zweifellos reines Resorcin vor, und ist demnach das Resorcin jetzt durch zwei glatte Uebergänge mit dem Binitrobenzol und der Isophtalsäure verknüpft. Die ebenfalls begonnene Ueberführung der beiden andern Bromaniline in Bihydroxylbenzole haben wir fallen gelassen, da Hr. Fittig uns mittheilt, dass er mit dem eingehenden Studium dieser Reactionen beschäftigt ist.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

Anm. Zur Entscheidung der Frage nach der Identität der Bromnitroamidobenzole von Meyer und Wurster, Fp. 104.5°, Hübner und Retschy, Fp. 110°, und Remmers, Fp. 112°, stellten wir die beiden ersteren frisch dar. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure schmolz das von Hübner und Retschy bei 110°, und nach einmaligem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt auf 112°. Das von Meyer und Wurster schmolz, ebenso oft umkrystallisirt, bei 105°, und erst durch mehrmalige Sublimation konnte der Schmelzpunkt auf 110—111° gebracht werden; harzartige Materien scheinen demnach demselben sehr fest anzuhaften, dennoch ist die Identität dieser drei Bromnitraniline wohl ausser Zweifel gestellt.

---

264. August Vogel: Reaction auf Narcein.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche mit Narcein habe ich eine Reaction beobachtet, welche meines Wissens nicht bekannt war, wenigstens finde ich dieselbe in den mir zur Hand stehenden Quellen nicht angegeben. Uebergiesst man Narcein in einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt nun unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tiefblutrothe Färbung, welche in einem

Ueberschusse von Ammoniak, so wie beim Erwärmen nicht verschwindet. Statt des Ammoniaks kann auch ein anderes Alkali zu Anwendung kommen. Nach meinem Dafürhalten eignet sich diese Reaction zu einem Vorlesungsversuch neben dem bekannten characteristischen Verhalten des Narceïns zu Jodtinktur, wodurch bekanntlich eine dem Jodamylum ähnliche blaue Farbe auftritt.

Universitätslaboratorium München.

---

265. H. Lagermarck: Ueber die drei isomeren Verbindungen C_2H_4BrJ.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im September vorigen Jahres machte ich in der russischen chemischen Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung [1]) über ein von mir entdecktes Bromjodäthylen, die dritte isomere Verbindung der zuerst von Pfaundler [2]) erhaltenen und später von Reboul [3]) weiter untersuchten zwei Verbindungen, die, wie bekannt, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf C_2H_3Br beim Erhitzen derselben in zugeschmolzenen Glasröhren entstehen. Von dieser meiner vorläufigen Mittheilung erschien auch ein kurzes Referat in diesen Berichten [4]). Umstände, die von mir nicht abhängen, haben mich bis jetzt verhindert, die begonnene Untersuchung zu Ende zu führen.

Einige Monate nach meiner vorläufigen Mittheilung hat Simpson [5]), ohne von meiner Arbeit zu wissen, dasselbe Bromjodäthylen erhalten und beschrieben. Wie ich Veranlassung habe zu glauben, hat aber Simpson eine nicht vollkommen reine Verbindung in den Händen gehabt, weshalb auch die von ihm erhaltenen Resultate von den meinigen etwas abweichen.

Neuerdings hat auch Hr. Friedel [6]) meine Versuche wiederholt und ist dabei zu einem etwas anderem Resultat gekommen als ich, indem er das von mir entdeckte Bromjodäthylen als identisch mit der von Reboul erhaltenen höher siedenden Verbindung ansieht. Durch die Publication Hrn. Friedel's, fühle ich mich, obgleich die Untersuchung noch nicht beendigt, veranlasst, dessen Bemerkungen mit einigen Worten zu beantworten.

Zur Bereitung von Bromjodäthylen hat sich die folgende Methode als am meisten vortheilhaft erwiesen. Man mischt Brom

---

[1]) Journal der russ. chem. Gesellschaft. V, 334.
[2]) Bulletin mensuel de la soc. chimique à Paris. III, 242.
[3]) Compt. rend. LXX, 853.
[4]) Diese Berichte VI, 1211.
[5]) Diese Berichte VII, 131.
[6]) Diese Berichte VII, 655.

und Jod in äquivalenten Verhältnissen, erwärmt die Mischung schwach bis das Jod sich vollkommen gelöst hat, und lässt sie erkalten, wobei das Bromjod krystallisirt. Unterlässt man das Erwärmen, so ist die Ausbeute des Produktes viel geringer, oft sogar weniger als 50 pCt. der theoretischen Menge. Das so erhaltene feste Bromjod wird gelöst in einer genügenden Menge Aethylenbromür und bis zur Sättigung durch die Lösung ein Strom von Aethylen durchgelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei und Aethylen wird leicht absorbirt, besonders im Anfange. Eine höhere Temperatur der Flüssigkeit beeinträchtigt doch die Ausbeute des Produktes, weil sich dabei viel Aethylenbromür bildet. Am besten und vortheilhaftesten geht die Bildung der Verbindung vor sich bei circa 20°, aber auch bei dieser Temperatur geht die Reaction nie glatt vor sich: die Flüssigkeit lässt sich nicht entfärben, sondern es bleibt in ihr immer etwas Jod zurück, welches das Produkt dunkel macht. Das Produkt wird entfärbt mit einer wässerigen Kalilösung, getrocknet mit $CaCl_2$ und fractionnirt durch den Linnemann'schen Dephlegmator. Im Anfang geht Aethylenbromür über, bald aber steigt die Temperatur und es destillirt Aethylenbromür gemischt mit Bromjodäthylen. Zuletzt, wenn die Destillation vorsichtig getrieben wird, geht von 150° anfangend eine Flüssigkeit über, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest wird. Von 150° an steigt nun die Temperatur unaufhörlich, dabei entwickeln sich Jod und Wasserstoffsäuren und geht zum Theil Zersetzung vor sich. Der letzte Theil der Flüssigkeit geht über zwischen 160° — 163°; bisweilen steigt die Temperatur sogar bis zu 167°, wobei ein nicht unbeträchtlicher Theil überdestillirt. Bei der Destillation hat man aber Verlust an Substanz, da diese sich dabei immer mehr oder weniger zersetzt und man bekommt dazu noch ein nicht ganz reines Produkt. Da sich die Verbindung bis zu circa 150° wenig, bei höherer Temperatur aber viel stärker zersetzt, so habe ich vorgezogen, durch den Linnemann'schen Dephlegmator nur bis zu einer Temperatur von 145° — 147° abzudestilliren. Das in dem Kolben zurückbleibende erstarrt dann bei Zimmertemperatur zum grössten Theil und lässt sich durch Pressen zwischen Fliespapier von flüssigen Bestandtheilen leicht befreien. Nach dem Abpressen, habe ich die Substanz geschmolzen, mit wässerigem Kali entfärbt, nach abermaligem Krystallisiren der Flüssigkeit zwischen Löschpapier ausgepresst und aus erwärmtem Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle abtropfen lassen, zwischen Löschpapier ausgepresst und austrocknen lassen. Der Schmelzpunkt der in der Art gewonnenen Krystalle ist 25°.5; durch Umkrystallisiren aus Alkohol habe ich denselben nicht erhöhen können. Die so gereinigte Substanz gab bei der Dampfdichtebestimmung in dem Hofmann'schen Apparat die Dampfdichte 8.043, während die Theorie 8.137 fordert. Die Bestimmung wurde

in Wasserdampf gemacht. Es muss aber bemerkt werden, dass die Verbindung ein wenig auf das Quecksilber einwirkt, weshalb auch die gefundene Zahl etwas zu klein ist. Bei der Verbrennung [1]) wurden folgende Zahlen erhalten:

0,628 Grm. gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei und Sauerstoff, 0.238 Grm. CO_2 und 0.111 Grm. H_2O.

0.378 Grm. erhitzt mit $AgNO_3$ und HNO_3 in zugeschmolzenem Rohre, gaben 0.683 Grm. Mischung von AgBr und AgJ. Nach dem Erhitzen in Bromdampf bis zum constanten Gewicht wog das gebildete AgBr. 0.607 Grm.

	Theorie.		Versuch.
C_2	24	10.21	10.34
H_4	4	1.71	1.96
Br	80	34.04	34.32
J	127	54.04	54.43
	235	100.00.	

Die von mir analysirte Verbindung ist also rein gewesen, insofern man nach den analytischen Resultaten und der Dampfdichtebestimmung schliessen darf. Es ist doch klar, dass die analytischen Resultate keine Beimischung einer kleinen Quantität von Aethylenbromür oder -jodür nachweisen können. Ich glaube, dass die nach meiner Methode erhaltene Substanz weder Aethylenjodür noch -bromür enthalten kann. Das $C_2H_4Br_2$ ist nämlich durch das Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Auspressen ohne Zweifel entfernt worden; was die Möglichkeit des Vorhandenseins von $C_2H_4J_2$ anbelangt, so halte ich sie für unwahrscheinlich: 1) weil bei der Bereitung der Verbindung die Temperatur so niedrig war (unter 20°) dass dabei $C_2H_4J_2$ sich nicht bilden konnte und 2) weil bei dem Abdestilliren eine etwas stärkere Zersetzung der Verbindung nicht vor sich ging. — Hr. Friedel giebt an, dass der Schmelzpunkt der Verbindung + 28° sei, was auch Simpson [2]) gefunden. Gegen die Angabe Simpson's muss ich bemerken, dass seine Verbindung augenscheinlich nicht rein war, was auch seine Worte, dass „die Verbindung sich im Lichte unter Ausscheidung von Jod braun färbt," andeuten. Dies geschieht aber mit der reinen Verbindung nie; sie färbt sich im Lichte rosenroth und nimmt später eine dunkelrothe Farbe an. Bei Gegenwart von einer kleinen Menge $C_2H_4J_2$ kann sich aber die Verbindung im Lichte braun färben und muss auch dann einen höheren Schmelzpunkt zeigen.

---

[1]) Bei der Verbrennung befand sich in dem Rohre ein Pfropfen von feinvertheiltem Silber zum Absorbiren der Joddämpfe.

[2]) Simpson, l. c.

Es erübrigt noch den Schmelzpunkt von Hrn. Friedel zu besprechen. Auch er hat den Schmelzpunkt von 28° gefunden. Hr. Friedel hat wahrscheinlich die von ihm untersuchte Substanz durch Destillation gereinigt. Das Bromjodäthylen geht aber dabei nicht unzersetzt über; es zerfällt zum Theil zu $C_2 H_4 Br_2$ und $C_2 H_4 J_2$ welches letzteres, wenn es auch zum Theil von der Hitze zersetzt wird, zum Theil mit den Dämpfen des Bromjodäthylens übergeht und den Schmelzpunkt desselben erhöhen kann.

Für diese Annahme spricht eine Reaction, mit der ich mich gegenwärtig beschäftige. Wenn man Cyanquecksilber auf nach meiner Methode gereinigtes Bromjodäthylen in alkoholischer Lösung und bei einer Temperatur von 145° einwirken lässt, so bekommt man, ausser anderen Produkten immer eine nicht unbeträchtliche Menge von $C_2 H_4 Br_2$, welches doch in der zum Versuch angewandten Substanz nicht vorhanden sein konnte. Auch directe Versuche, die nach meiner Methode gereinigte Verbindung zu destilliren, führen zu denselben Schluss. Die dabei übergehende Verbindung, sogar die bei 163° und höher siedende Portion, giebt nach dem Krystallisiren eine kleine Menge Flüssigkeit an das Löschpapier ab und die kleine Menge Substanz, die in dem Destillationsgefässe zurückbleibt, erhärtet nicht vollkommen. Aus der in dem Kolben zurückgebliebenen Menge Substanz bildeten sich Krystalle, die nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 28°.3 zeigten, während die aus dem Destillat gewonnenen 26°.2 hatten. Die Schmelzpunktsbestimmungen sind wie gewöhnlich in Capillarröhrchen, die im Wasserbade erhitzt wurden, gemacht. Die Substanz wurde dabei stets in Pulverform angewandt, da der Schmelzpunkt der ganzen durchsichtigen Krystalle schwer zu beobachten ist.

Im Betreff des Siedepunktes dieser Verbindung muss ich folgendes bemerken. Ich habe in meiner vorläufigen Mittheilung den Siedepunkt 150° angegeben. Hr. Friedel giebt aber 163° an und Simpson hat sogar den Siedepunkt 163° — 167° gefunden. Hierbei muss wohl bemerkt werden, dass für Substanzen, die sich bei der Destillation so stark zersetzen wie das Bromjodäthylen, der Siedepunkt sich wohl nicht genau bestimmen lässt. Wie schon oben gesagt wurde, geht ein beim Abkühlen zu Zimmertemperatur krystallisirendes Destillat zwischen 150° — 167° über. Ich habe den Siedepunkt 150° angegeben, weil die höhere Temperatur bedingt sein kann durch die Gegenwart von $C_2 H_4 J_2$, das sich bis zu einem gewissen Grade in der destillirenden Flüssigkeit anhäufen kann. Dass das $C_2 H_4 J_2$ wirklich den Siedepunkt erhöhen kann, zeigt folgender Versuch. 1 Aeq. Aethylenjodür wurde in 1 Aeq. Aethylenbromür Siedepunkt 128° — 130° gelöst. Zu dieser Lösung, die ausser dem Geruch mit dem Bromjodäthylen nichts gemein hatte, wurde nun die 4fache Menge Aethylenbromür zugemischt und die ganze Mischung

der Destillation unterworfen. Dabei wurde ein grosser Theil des $C_2H_4J_2$ von der Hitze zersetzt, die Hauptportion der Flüssigkeit ging aber zwischen 132° — 136° über.

Das Bromjodäthylen bildet weisse, oft grosse Krystalle, die beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit geben und etwas Aehnlichkeit mit den Krystallen der reinen Carbolsäure haben. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke zersetzt es sich stark, geht aber im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung über. Das spec. Gew. der festen Krystalle bei 18° wurde gefunden 2.705[1]). Die Verbindung löst sich nicht im Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, starker Essigsäure und kochendem Alkohol. Der Geruch derselben ist ähnlich dem des Aethylenbromürs sowohl, wie dem des Jodürs und, wie die letzte Verbindung, so verursachen die Dämpfe des Bromjodäthylens starke Kopfschmerzen.

Von den vielen Verwandlungen des Bromjodäthylens, die ich schon untersucht, will ich hier nur die Einwirkung von Brom und essigsaurem Kali besprechen.

Bei der Einwirkung von Brom wurden die Dämpfe dieses Haloids, mit Luft gemischt, in ein im Schnee stehendes Gefäss, worin sich eine abgewogene Menge Bromjodäthylen befand, eingeführt. In der Art wurden zwei Aeq. Brom der Verbindung zugeführt. Es bildeten sich Bromjod und eine Flüssigkeit, die nach dem Entfärben und Entwässern zwischen 129° — 134° überdestillirte und alle Eigenschaften des Aethylenbromürs hatte. Bei Einwirkung von Brom giebt also das Bromjodäthylen gewöhnliches Aethylenbromür.

Die Reaction mit essigsaurem Kali, die Hrn. Friedel nicht gelungen ist, wurde so ausgeführt, dass eine Lösung von Bromjodäthylen in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von $C_2H_3O.OK$ gemischt und in einem Kolben stehen gelassen wurde.

Nach einiger Zeit zeigten sich in dem Kolben Krystalle, die bei der Analyse als reines KBr erkannt wurden, und aus der Lösung wurde durch Zusatz von Wasser eine Flüssigkeit abgeschieden, die alle Eigenschaften des von Simpson [2]) beschriebenen Jodacetins hatte. Das Produkt habe ich übrigens nicht analysirt, da ich es von Bromjodaethylen nicht frei bekommen konnte. — Lässt man aber das Salz in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf Bromjodaethylen einwirken, so bekommt man, wie Hr. Friedel beschreibt, unter anderen Produkten auch eine Menge von Jodoform, dessen Bil-

---

[1]) Diese Zahl ist wahrscheinlich etwas zu klein, da das Bromjodäthylen beim Erstarren sich bedeutend zusammenzieht und in der festen Masse hohle Räume vorhanden sind.

[2]) Simpson, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 128.

dung gerade von einer Zersetzung des Bromjodaethylens zu $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_4J_2$ abhängt.

Im geschmolzenen Zustande reagirt das Bromjodaethylen mit einer wässerigen Lösung von $AgNO_3$. Die Einwirkung zwischen den beiden Substanzen ist jedoch von einer erheblichen Wärmeentwickelung nicht begleitet. Es scheidet sich dabei, wie es scheint, AgBr und AgJ ab.

Die niedriger siedende Substanz Reboul's bereitete ich im Anfange nach der von ihm angegebenen Methode. Ich fand aber bald, dass die Verbindung viel leichter erhalten wird, wenn man anstatt einer wässerigen Lösung von HJ das wasserfreie Gas auf Bromvinyl einwirken lässt. Die Reaction geht jedoch nicht vor sich, wenn man einfach gasförmiges HJ-Gas auf gasförmiges oder flüssiges Bromvinyl einwirken lässt; sogar wenn HJ und C_2H_3Br in Gasform durch ein mit Glasscherbchen gefülltes U-förmiges Glasrohr, das durch Wasserdampf auf eine Temperatur von 100° erhitzt ist, geleitet werden, bilden sich nur Spuren dieser Verbindung. Wenn aber trockenes HJ-Gas unter erhöhtem Druck längere Zeit auf Bromvinyl einwirkt, bildet sich die niedriger siedende Verbindung Reboul's leicht. Am besten verfährt man dazu in folgender Art. In ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr wird eine gewisse Quantität PJ_3 eingeführt, und darüber eine Kugel, die vollkommen mit dem zur Zersetzung des PJ_3 nöthigen Wasser gefüllt ist, eingeschoben, worauf ein Probirröhrchen eingesetzt wird. Das andere Ende des Rohres wird nun verjüngt zu einer Rohrspitze, durch die man in das Probirröhrchen ein feines Trichterrohr einführt. Durch das Trichterrohr giesst man in das Probirröhrchen die dem PJ_3 entsprechende Quantität C_2H_3Br, schmilzt die Spitze des ausgezogenen Rohres zu und stellt das Ganze in eine Kältemischung. Das Wasser in der Kugel gefriert, zersprengt die Kugel, und beim Ausnehmen des Rohres aus der Kältemischung zerlegt das schmelzende Eis den PJ_3. Das entwickelte HJ-Gas wird von dem Bromvinyl allmälig absorbirt, und wenn man das Rohr eine Woche stehen lässt, ist die Reaction beendet. Man bekommt ein Produkt, das nach Entfärben mit wässeriger Kalilösung und Trocknen mit $CaCl_2$ durch einmaliges Destilliren rein ist. Ich habe mir in der Art mehrere Hundert Gramm für die Untersuchung bereitet.

In reinem Zustande ist die niedriger siedende Verbindung Reboul's eine schwach hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Sie siedet bei 142—143° und färbt sich bei der Destillation rosenroth. In Berührung mit einer angefeuchteten Kalistange verliert die Flüssigkeit jedoch ihre rothe Farbe leicht. Das specifische Gewicht bei 16° wurde = 2.452 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung in dem Hofmann'schen Apparate gab bei 110° (in Toluoldampf)

8.447, bei 132° (Amylalkoholdampf) 8.138. Die Theorie verlangt 8.137. Beim Abkühlen bis auf −18° C. wird die Verbindung weder fest, noch zeigt sich irgend eine Spur von Krystallisation. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0.870 Gr. Substanz wurden verbrannt mit chromsaurem Blei und Sauerstoff. Vor dem Pfropfen befand sich in der Röhre etwas feinvertheiltes Silber, das während der Verbrennung schwach erhitzt wurde. Erhalten wurden 0.330 Gr. CO_2 und 0.148 Gr. H_2O.

1.071 Gr. Substanz gaben erhitzt mit $AgNO_3$ und HNO_3 eine Mischung von 1.915 Gr. AgJ und AgBr. Bei dem Ueberführen zu AgBr wurden erhalten 1.703 Gr.

	Theorie.		Versuch.
C_2	24	10.21	10.34
H_4	4	1.71	1.89
Br	80	34.04	33.81
J	127	54.04	53.68
	235	100.00.	

Die niedriger siedende Verbindung Rebouls ist ohne Zweifel eine sogenannte Aethylidenverbindung. Das bestätigt nicht nur der niedrige Siedepunkt, sordern auch mehrere Verwandlungen derselben. So giebt sie z. B. bei Einwirkung von Brom, durch Verdrängung des Jods, gebromtes Bromaethyl. Die Verwandlung habe ich in derselben Art ausgeführt, wie bei dem Bromjodaethylen. Das Produkt der Reaction gab nach Entfärbung und Trocknen ein Destillat, das zwischen 108—112° siedete und alle Eigenschaften des gebromten Bromaethyls hatte.

Das Bromjodaethyliden reagirt leicht mit KHO in alkoholischer Lösung. Die Produkte dieser Reaction sind KJ und C_2H_3Br. Mit $AgNO_3$ in wässeriger Lösung reagirt die reine Verbindung viel leichter und mehr energisch als das geschmolzene Bromjodaethylen; die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, und es setzt sich AgJ ab. Diese Reaction wurde schon von Pfaundler [1]) entdeckt. Ich habe sie wiederholt und kann sie bestätigen.

Die höher siedende Verbindung Reboul's habe ich nach der von ihm angegebenen Methode bereitet. Ich habe jedoch wegen der Schwierigkeit, erheblichere Mengen derselben zu bekommen, mich mit derselben sehr wenig beschäftigt. Bei der Bereitung habe ich die concentrirte Jodwasserstoffsäure auf Bromvinyl circa 18 Stunden bei einer Temperatur von 100° einwirken lassen. Das Produkt aus den Röhren gab bei der Destillation etwa $\frac{1}{6}$ der ganzen Menge Flüssigkeit, die zwischen 160°—162° siedete. Bei der Destillation zersetzt

[1]) Bulletin mensuel de la soc. chim. a Paris III, 243.

sich aber die Verbindung sehr stark. Das Destillationsprodukt ist immer dunkelroth gefärbt, nimmt aber unter Einwirkung von wässerigem Kali eine gelbliche Färbung an. Getrocknet färbt sich die Flüssigkeit bald wieder dunkelroth. Die zwischen 160°—162° übergegangene schwachgelbe Verbindung gab bei der Dampfdichtebestimmung in dem Hofmann'schen Apparat bei 132° das specifische Gewicht des Dampfes 8.507, während die Theorie 8.137 fordert. Bei der Analyse dieser Substanz bekam ich folgende Zahlen:

0.515 Gr. Substanz wurden in derselben Art wie die Aethylidenverbindung verbrannt. Erhalten wurden 0.189 Gr. CO_2 und 0.084 Gr. H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_2	24	10.21	10.01
H_4	4	1.71	1.81
Br	80	34.04	—
J	127	54.04	—
	235	100.00.	

Die höher siedende Substanz Reboul's unterscheidet sich von der Aethylen- und Aethylidenverbindung durch ihren Geruch und ihren hohen Siedepunkt. Auch krystallisirt sie bei dem Abkühlen bis auf —18° nicht. Mit einer wässerigen Lösung von $AgNO_3$ reagirt die weder freies Jod noch Jodwasserstoffsäure enthaltende Verbindung viel energischer als die beiden anderen Verbindungen, und es scheidet sich AgJ ab. Ein Versuch, durch Verdrängung von Jod ein nur Brom enthaltendes Produkt zu bekommen, gab kein entscheidendes Resultat wegen der kleinen Menge Substanz, die mir zu Gebote stand. Bei der Destillation des Produktes ging eine kleine Menge Flüssigkeit über, die zwischen 108°—115° siedete und offenbar gebromtes Bromnethyl war. Die Temperatur stieg darauf schnell auf 130°, und zwischen 135°—142° destillirte unter starker Zersetzung eine fast schwarze Flüssigkeit von scharfem aber zugleich aromatischem Geruch.

Hr. Friedel behauptet, die höher siedende Verbindung Reboul's sei eine Mischung des von mir entdeckten Körpers mit der Aethylidenverbindung, und nimmt an, dass geringe Mengen der Aethylidenverbindung die Krystallisationsfähigkeit der Aethylenverbindung vernichten oder wenigstens sehr beeinträchtigen können. Um zu einem Schluss in dieser Hinsicht zu kommen, habe ich die Aethylen- und Aethylidenverbindung in mehreren Verhältnissen gemischt und dabei folgende Resultate erhalten:

1) Mischungen, die von 5—15 pCt. der Aethylidenverbindung enthalten, krystallisiren bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

2) Eine Mischung von 20 pCt. Aethyliden- und 80 pCt. Aethylenverbindung fängt bei 8° an zu krystallisiren und ist bei —18° vollkommen fest.

3) Eine Mischung von 50 pCt. Aethyliden- und 50 pCt. Aethylenverbindung krystallisirt bei —18°. Die Mischung gab bei der Destillation durch den Linnemann'schen Dephlegmator einen über 153° siedenden Theil des Destillats, der bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren anfing und bei —18° noch mehr Krystalle gab. Die Krystalle wurden noch kalt gesammelt und zwischen Löschpapier mehrmals ausgepresst. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war +26°.

4) Eine Mischung, die 80 pCt. Aethyliden- und 20 pCt. Aethylenverbindung enthält, krystallisirt nicht beim Abkühlen auf —18°.

5) Eine Mischung von 81 Gr. der Aethylidenverbindung und 9 Gr. der Aethylenverbindung wurde durch den Linnemann'schen Dephlegmator destillirt. Es gingen 62 Gr. Flüssigkeit über, die zwischen 140°—144° siedete, 13 Gr. von 144°—148° und 13 Gr. von 148° bis 158°. In dem Kolben blieb 1 Gr. Flüssigkeit zurück, die bei + 3° erstarrte. Die zwischen 148°—158° siedende Flüssigkeit wurde noch einmal destillirt, wobei ich eine zwischen 143°—155° siedende nicht krystallisirende Flüssigkeit erhielt; die höher (bis zu 160°) siedende Flüssigkeit und das in dem Kolben Zurückgebliebene erstarrte beim Abkühlen mit Eis. Der Versuch zeigt also, dass sogar aus einer 10procentigen Lösung das Bromjodaethylen abgeschieden werden kann.

Alle die hier angeführten Mischungen wurden aus reinem Bromjodaethylen vom Schmelzpunkte 25°.5 und aus reinem, bei 142° bis 143° siedendem Bromjodaethyliden gemacht. Nach dem Abwägen wurden die beiden Substanzen gemischt, wobei immer eine mehr oder weniger starke Abkühlung wahrgenommen wurde, die Mischung im Wasserbade bis zur völligen Schmelzung der Aethylenverbindung erwärmt gut gemischt und wenigstens 24 Stunden stehen gelassen. Von den so bereiteten Mischungen zeigte keine weder den Geruch noch die übrigen Eigenschaften der höher siedenden Substanz Reboul's.

In Folge dieser Versuche muss ich also die Ansicht von Hrn. Friedel als unbegründet betrachten. Weitere Versuche müssen über die Natur der höher siedenden Reboul'schen Substanz eine Auskunft geben; dass sie aber keine Mischung der Aethylen- und Aethylidenverbindung, geht, wie ich glaube, aus den Versuchen klar hervor.

Charkow, den 9./21. Juni 1874.

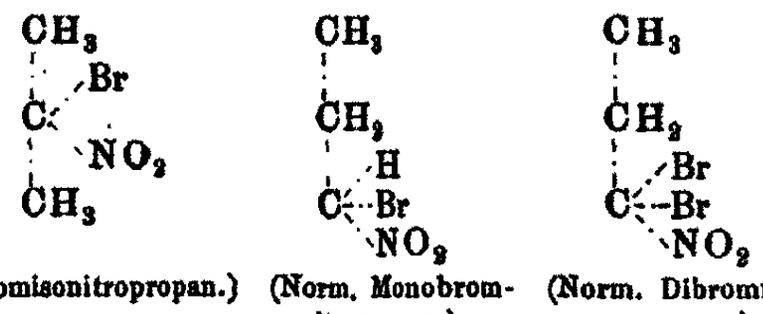
266. J. Tscherniak: Untersuchungen über die Substitution bei nitrirten Fettkörpern.

(Vierzehnte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Eingegangen am 1. Juli.)

Zur Darstellung der Bromderivate nitrirter Fettkörper.

In einer früheren Mittheilung, die ich, in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. V. Meyer, der Gesellschaft machte [1]), beschrieben wir die theoretisch möglichen Bromderivate, die sich durch Substitution der metallhaltigen Nitrokörper der Propanreihe erhalten liessen und deren Zusammensetzung sich durch folgende Formeln erklären liess:



(Bromisonitropropan.) (Norm. Monobromnitropropan.) (Norm. Dibromnitropropan.)

Wir haben dabei hervorgehoben, dass das Isonitropropan, als secundärer Nitrokörper, bloss ein Bromderivat zu geben im Stande ist, während vom isomeren normalen Nitropropan 2 Bromderivate entstehen. Dieser Umstand ist für die Reindarstellung der betreffenden Körper von grosser Bedeutung. Das durch Bromirung des Kaliumisonitropropans entstehende Bromisonitropropan ist ohne Weiteres chemisch rein, wie sein constanter Siedepunkt und seine Analysen zeigten. Dagegen sind die beiden gleichzeitig entstehenden Mono- und Dibromnitropropan unter einander und mit regenerirtem Nitropropan gemengt, so dass eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation höchst langwierig und mühsam ist. Diese Schwierigkeit bezieht sich besonders auf die Monobromderivate, da wir, Dank Hrn. Prof. V. Meyer, eine vollkommen befriedigende Methode besitzen, die Dibromderivate absolut rein zu isoliren. Dieselbe gründet sich bekanntlich auf die Thatsache, dass das Dibromderivat, das keine saure Eigenschaften besitzt, einfach durch Waschen mit Kali von dem sauren Monobromderivat getrennt wird. Dagegen liessen sich die Monobromderivate bisher nur annähernd und mit grosser Mühe rein darstellen.

Unter diesen Umständen war es sehr wünschenswerth, eine Methode zu finden, nach der man ausschliesslich Mono- oder Dibromderivat darstellen und zu gleicher Zeit der Regeneration der Nitrokörper vorbeugen könnte. Folgende Betrachtungen führten leicht zur Auffindung einer solchen Methode.

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 712.

Da die in erster Linie stattfindende Reaction offenbar nach dem Schema:

$$C_3 H_6 \begin{matrix} K \\ NO_2 \end{matrix} + Br_2 = KBr + C_3 H_6 \begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix}$$

verläuft, so könnte man erwarten, dass nach Hinzugabe und Entfärbung der äquivalenten Menge Brom zu Kaliumnitropropan ein Produkt zu erhalten sei, das ausschliesslich aus Monobromnitropropan bestände.

Da dieses Monobromnitropropan aber eine stärkere Säure als Nitropropan ist, so wird letzteres durch dasselbe aus seinem Kaliumsalz verdrängt, indem sich das entsprechende Salz des Monobromnitropropans bildet und sich Nitropropan in freiem Zustande abscheidet, also dem Wirkungskreis des Broms entzieht[1]).

Setzt man nun von Neuem Brom hinzu, so erzeugt dasselbe aus den beiden Kaliumsalzen zwei entsprechende Bromsubstitutionsprodukte, das Monobromnitropropan und das Dibromnitropropan. Durch diese Betrachtungen wurde das Vorhaedensein dreier Körper im Einwirkungsprodukt von Brom auf Kaliumnitropropan vollkommen erklärt.

Es fragt sich nur noch, woher es kommt, dass wir neben Dibromnitropropan noch eine bedeutende Menge Monobromnitropropan vorfinden. Denn ist die Gleichung, die die Entstehung des Dibromnitropropans erklärt, richtig, nämlich:

$$C_3 H_5 KBr NO_2 + Br_2 = C_3 H_5 Br_2 NO_2 + KBr,$$

so ist es nicht ersichtlich, warum nicht alles Monobromnitropropan in Dibromnitropropan übergehen sollte. Man sollte dann, nach Beendigung der Reaction, ein leicht zu trennendes Gemenge zweier Körper erhalten, von regenerirtem Nitropropan und dem aus demselben durch Vermittelung des Monobromderivats hervorgegangenem Dibromnitropropan. Allein augenscheinlich ist die Einwirkung von Monobromnitropropan auf Kaliumnitropropan nicht eine momentane, wie die Zersetzung der entsprechenden Kaliumsalze durch elementares Brom. Sie bedarf einiger Zeit zu ihrer Vollendung und wahrscheinlich ist auch ein Ueberschuss des Monobromderivats nothwendig. Es hängt also vollkommen von der Zeit ab, wie lange das in der Lösung des Kaliumnitropropans entstandene Monobromnitropropan mit ersterem in Berührung bleibt, um ein an Dibromderivat reicheres oder ärmeres Oel zu erhalten. Der nächstliegende Gedanke war also, diese Zeit auf ein Minimum zu reduciren, behufs der ausschliesslichen Darstellung von Monobromderivat, nämlich die ganze berechnete Menge Brom auf einmal in die Lösung des Kaliumnitropropans zu geben. Da indessen so die Reaction zu stürmisch verläuft, so änderte ich das bisherige Verfahren nur in der Hinsicht, dass ich, statt das Brom in die Lösung des Kaliumbromnitrokörpers zu giessen, umgekehrt die Kaliumnitrover-

[1]) Vergl. Liebig's Annalen 171, S. 51 und diese Berichte VII, S. 712.

bindung in kleinen Antheilen in's Brom gab. Zur Darstellung des bromärmeren Monobromderivats ist also ein Ueberschuss von Brom nothwendig, ein Schluss, welcher durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde.

Darstellung von Monobromnitroäthan.

In einen Erlenmeyer'schen Kolben wird die berechnete Menge Brom abgewogen und dazu die Lösung der entsprechenden Quantität Nitroäthan in der abgewogenen Menge Kalilauge in kleinen Antheilen unter beständigem Schütteln des Kolbens hinzugebracht. Die Reaction wird von Zeit zu Zeit durch Hineinwerfen von kleinen Eisstückchen gemässigt. Das erhaltene Oel, welches durch Brom noch roth gefärbt ist, wird rasch mit verdünnter Sodalösung entfärbt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Verfährt man auf diese Weise und versäumt man namentlich nicht, die Masse sogleich nach jedesmaliger Hinzugabe von neuer Substanz tüchtig durchzuschütteln, so erhält man ein Oel, das fast ganz von 140—149 übergeht und aus dem durch 1 oder 2 Rectificationen reines Monobromnitroäthan erhalten wird.

Berechnet für $C_2H_4BrNO_2$.	Gefunden.
51.94.	52.41.

Der Siedepunkt des Monobromnitroäthans konnte seiner grösseren Reinheit wegen näher bestimmt werden. Ich fand ihn bei 146—147°, während V. Meyer und Wurster 145—148° angeben.

Auf diese Weise erreicht man also die fast ausschliessliche Entstehung von Monobromderivat. Selbstverständlich kann das dargestellte Monobromderivat durch Auflösen in Kali und weiteres Hinzugeben von Brom vollständig in Dibromderivat übergeführt werden, wie nachher beim Dibromnitromethan besprochen.

Bromsubstitutionsprodukte des Nitromethans.

Nach den Resultaten, die bei den Bromsubstitutionsprodukten des Aethans und der Propane erhalten wurden, schien es von Interesse, auch die Bromsubstitutionsprodukte der Methanreihe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Theoretisch lassen sich 3 Bromderivate erwarten, und zwar Mono-, Di- und Tribromnitromethan.

Von diesen dreien muss das Monobromnitromethan eine starke Säure sein, das Dibromnitroäthan eine noch stärkere; dagegen ist das Tribromnitromethan (das bekannte Brompikrin) ein neutraler Körper, da es keinen Wasserstoff mehr hält. Die Versuche haben auch in diesem Falle die theoretischen Betrachtungen in Bezug auf die Entstehung und Eigenschaften von Mono- und Dibromnitromethan vollkommen bestätigt.

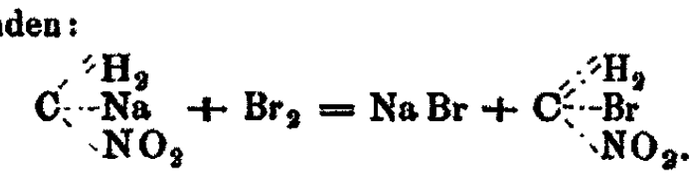
Monobromnitromethan.

Da Nitromethan in wässeriger Kalilösung bald verharzt, musste eine kleine Modification des bei Nitropropan und Aethan angewandten Verfahrens vorgenommen werden. Das Nitromethan wurde durch alkoholisches Natron (bereitet durch Auflösen der berechneten Menge Natronhydrat in wenig Wasser und verdünnen mit einem grossen Ueberschuss absoluten Alkohols) gefällt, das Natriumnitromethan mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde die berechnete Menge Brom in einen Erlenmeyer'schen Kolben abgewogen und das Natriumnitromethan in kleinen Portionen in das Brom hineingetragen, wobei zu gleicher Zeit die Bromflasche tüchtig geschüttelt wurde. Von Zeit zu Zeit wurden Eisstückchen in das Brom hineingeworfen. Das erhaltene, durch Ueberschuss von Brom roth gefärbte Oel wurde auf dem Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Quecksilner geschüttelt, um das Brom zu entfernen, und vom gebildeten Bromquecksilber abgegossen. Das Produkt wurde destillirt und zeigte sich, schon bei der ersten Destillation, als einheitlicher Körper, indem es, bei weiten zum grössten Theil, von 143 — 146° überging. Die Analyse dieser Hauptmenge ergab 57.71 Brom, während sich für die Formel CH_2BrNO_2 57.14 berechnen.

Durch noch einmalige fractionirte Destillation wurde ein constant bei 143—144° siedendes Produkt erhalten, welches bei der Analyse ergab:

	Berechnet für CH_2BrNO_2.	Gefunden.
Br	57.14	57.44.

Das Monobromnitromethan ist ohne Zweifel nach folgender Gleichung entstanden:



$$C\begin{cases}H_2\\Na\\NO_2\end{cases} + Br_2 = NaBr + C\begin{cases}H_2\\Br\\NO_2\end{cases}.$$

Es ist eine durchsichtige, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem, Augen und Nase stark reizendem Geruch und ätzenden Eigenschaften. Der Geruch kommt dem des Chlorpicrins gleich. Die Substanz ist eine starke Säure, sie löst sich in verdünnter Natronlauge unter starker Erwärmung und Bräunung, die auf eine weitergehende Zersetzung deutet. In Wasser sinkt das Oel unter, ohne sich damit zu vermischen und löst sich in Alkohol und Aether. Sein spec. Gew. ist so gross, dass Chlorcalcium darauf schwimmt. Der Siedepunkt liegt, wie erwähnt, bei 143—144° (uncorrig.)

Dibromnitromethan.

Während die Monobromverbindung sich, wie man sieht, sehr leicht erhalten lässt, bot die Darstellung des Dibromnitromethans beträchtliche Schwierigkeiten.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die an der raschen Zersetzbarkeit des Monobromnitromethan-Kaliums scheiterten, gab ich der folgenden Methode den Vorzug:

Aequivalente Mengen von Brom, Monobromnitromethan und Kalihydrat werden gesondert abgewogen. Alle 3 Flüssigkeiten werden durch Hineinwerfen von Eisstücken abgekühlt. Nun mengt man rasch das Monobromnitromethan mit dem Kali, schüttelt den Kolben, bis sich das Bromid vollständig gelöst hat und giesst die Lösung unter fortwährendem Schütteln in das kalt gehaltene Brom. Lässt man die Lösung des Kaliumbromnitromethans nur einige Minuten stehen, so zersetzt sie sich unter starker Erwärmung und reichlicher Gasentwickelung. Rasches Arbeiten ist daher unbedingt nöthig, will man überhaupt irgend welches Resultat erzielen. Das erhaltene Oel, das bei Anwendung der richtigen Menge Brom nur schwach röthlich gefärbt ist, wird durch Zusatz einer kleinen Menge Quecksilber und lange anhaltendes Schütteln vollständig entfärbt. Ueberschuss von Quecksilber ist zu vermeiden. Nachdem das Oel geschieden und getrocknet, wurde es der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigte sich aber, dass es nicht unzersetzt destillirbar ist, da es theilweise Brom ausschied; die klare durchsichtige Flüssigkeit gab immer Destillate, die durch Brom stark gefärbt waren. Das Rohprodukt siedete von 150 — 165° und eine Brombestimmung desselben (gef. 77.4 statt 73.05 Br.) zeigte, dass es noch etwas Brompicrin beigemengt enthielt Zur Reindarstellung wurde der bei ca. 155—160° übergegangene Antheil durch gelindes Erwärmen vom gelösten Brom befreit, mit Quecksilber geschüttelt und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das übergehende, milchig weisse Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und erwies sich als reines Dibromnitromethan. Die Analyse ergab:

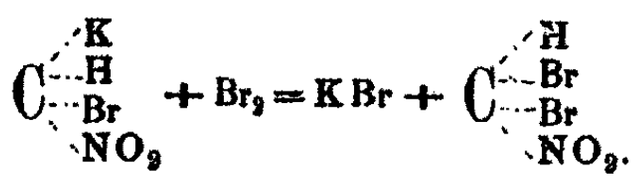
	Berechnet.	Gefunden.
Br	73.05	73.59.

Das Dibromnitromethan bildet ein farbloses, äusserst stechend riechendes Oel, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt unter Abscheidung von Brom und Hinterlassung eines kleinen kohligen Rückstandes. Mit Wasserdämpfen kann es unzersetzt destillirt werden. Der Siedepunkt konnte selbstredend nicht näher bestimmt werden, doch scheint derselbe etwa bei 155—160° zu liegen. Das spec. Gewicht ist so gross, dass geschmolzenes Chlorcalcium darauf, wie auf dem Monobromid, schwimmt. Es löst sich in wässeriger Natronlauge unter bedeutender Erwärmung, wodurch es sich vom Brompicrin unterscheidet, das von Natronlauge unangegriffen bleibt.

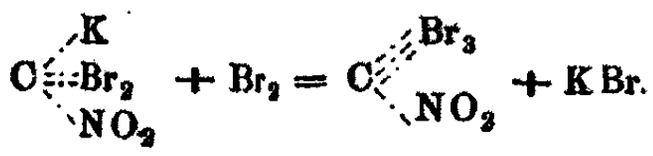
Das Nitromethan ist der einzige Nitrokörper, der durch die Bildung einer Nitrolsäure [1]) nicht vollkommen characterisirt wird, denn

[1]) Bezüglich der Constitution der Aethylnitrolsäure erscheint mir aus gewissen Gründen neuerdings die Formel:

er enthält noch ein Atom H mehr an demselben Kohlenstoff, als die anderen primären Nitrokörper. Dem entsprechend ist auch das Dibromnitromethan der einzige Nitrokörper, der ausser der NO_2 Gruppe und 2 Bromatomen noch ein Atom Wasserstoff an demselben Kohlenstoffatom hält, also noch eine einbasische Säure ist. Seine Bildung und Formel lassen sich einfach ableiten:



Neben Dibromnitromethan entsteht, wie erwähnt, ein in Alkalien unlösliches Oel, welches offenbar Brompicrin ist, nach folgender Gleichung entstanden:

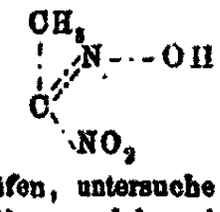


Diese Annahme wird durch seine Eigenschaften vollkommen bestätigt. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, besitzt im hohen Grad den characteristisch stechenden Geruch und verhält sich gegen die concentrirteste Kalilauge vollkommen neutral.

Interessant ist die Analogie zwischen den primären Nitrokörpern und deren 2 Bromderivaten einerseits und den 3 Acetamiden andererseits. Gerade wie das Propan z. B. durch den Eintritt der Nitrogruppe schwach saure Eigenschaften erhalten hat, wird bei der Bildung des Acetamids aus dem Ammoniak eine schwache Säure.

Das Diacetamid, das 2 negative Gruppen im Molekül enthält, ist wie das analoge Monobromnitrdpropan eine stärkere Säure. Endlich ist das Triacetamid, das wie das Dibromnitrvpropan 3 saure Gruppen im Molekül enthält, nicht desto weniger ganz neutral, weil der Wasserstoff fehlt, der durch Metalle ersetzbar wäre.

Ich beabsichtige, im Anschluss an meine bisherigen Arbeiten, von den Metallderivaten des Acetamid ausgehend, das Mono- und Dibromacetamid darzustellen:



möglich. Um dieselbe zu prüfen, untersuche ich soeben die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan, welche vielleicht zur Synthese der Aethylnitrolsäure führen wird.

V. Meyer.

von denen, nach dem bisher bei den Nitroderivaten beobachteten, das erstere gewiss eine Säure sein wird, während das andere trotz seiner zwei Bromatome ganz neutral sein soll. Wahrscheinlich werden sich auch vom Dibromacetamid interessante Derivate ableiten lassen.

Schliesslich erlaube ich mir, Hrn. Prof. V. Meyer für den lebhaften Antheil, den er an meiner Arbeit nahm, meinen innigsten Dank auszudrücken.

Zürich, den 29. Juni 1874.

---

267. Henry E. Armstrong: Mittheilungen aus dem Laboratorium der London Institution.

(Eingegangen am 2. Juli.)

VI. Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Brom und Chlor von H. E. Armstrong und E. W. Prevost.

Gewisse einigermaassen auffällige Beobachtungen, welche wir bei der Untersuchung des aus Bromanilin erhaltenen Bromphenols[1]) Gelegenheit zu machen hatten, worüber auch später berichtet werden soll, nöthigten uns, die zur Zeit verhältnissmässig wenig bekannten Bromdinitrophenole zu untersuchen; namentlich sahen wir uns zuerst dazu verpflichtet, das dem bei 80°.5 schmelzenden Chlordinitrophenol entsprechende Bromdinitrophenol, welches nach der Angabe Körner's bei 78° schmilzt, kennen zu lernen. Um dieses zu erhalten, sind wir das eine Mal von dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol, das andere Mal von dem von Hübner und Brenken beschriebenen[2]) krystallisirten Bromphenol ausgegangen.

Es wurde zu dem in Eisessig gelösten Nitrophenol (1 Mol.) die berechnete Menge (1 Mol.) Brom hinzugesetzt, und nachdem die Einwirkung sich vollzogen hatte, das Bromnitrophenol mit Wasser ausgefällt und im Dampfstrome destillirt. Als dieses Bromnitrophenol darauf weiter nitrirt und das Produkt zur Reinigung in Kalisalz überführt wurde, erhielten wir eine gemischte Krystallisation eines prachtvoll rothen und eines gelben Salzes. Es war das Eine das Kalisalz des bei 78° schmelzenden, das Andere das Kalisalz des bei 117° schmelzenden Bromdinitrophenols; dabei ist doch zu bemerken, dass das Erstere in weit vorwiegender Menge gebildet worden war.

Zur Vervollständigung dieser Beobachtung behandelten wir in gleicher Weise das Nitrophenol mit Chlor u. s. w. Auch in diesem

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 405.
[2]) Diese Berichte VI, S. 170.

Falle wurde als Endprodukt ein Gemisch zweier isomeren Körper erhalten, wovon der Eine sich als das bei 80°,5, der Andere sich als das bei 111° schmelzende Chlordinitrophenol zu erkennen gab. Es wird hierdurch der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung des Broms, resp. des Chlors, auf Nitrophenol (Schmelzp. 45°) gleichzeitig zwei isomere Monobrom-, resp. Monochlornitrophenole gebildet werden, wie schon mehrmals vermuthet worden ist.

Auch als wir das genau nach der Angabe Hübner's und Brenken's aus Phenol dargestellte schön krystallisirte Bromphenol in essigsaurer Lösung mit einer zur Ueberführung in das Mononitrobromphenol hinreichenden Menge Salpetersäure behandelten und das Produkt, nachdem es im Dampfstrome destillirt worden war, weiter nitrirten, erhielten wir ein Gemisch des bei 78° mit dem bei 117° schmelzenden Bromdinitrophenol, wovon aber das erste den Haupttheil ausmachte. Der einzige Schluss, welcher nach unserem Dafürhalten zur Erklärung dieser Beobachtung ausreicht, scheint der zu sein, dass das nach der von Hübner und Brenken angegebenen Methode aus Phenol dargestellte feste Bromphenol keine einheitliche Verbindung sei, sondern ein Gemisch zweier Isomeren.

VII. Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Schwefelsäure von H. E. Armstrong und J. D. Brown.

Am Schluss seiner höchst werthvollen Mittheilung „Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole" sagt Post[1]: „Als eine dritte Gesetzmässigkeit ergiebt sich aus der Tabelle das Verhalten, dass bei der Substitution von Chlor (wahrscheinlich auch von Brom und Jod) und der Nitrogruppe in dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol *stets zwei isomere Produkte deriviren*. . . . . Die Sulfogruppe verhält sich den Halogenen und der Nitrogruppe nicht ganz analog." Unseren Beobachtungen zufolge verhält sich aber die Sulfogruppe den Halogenen und der Nitrogruppe doch ganz analog.

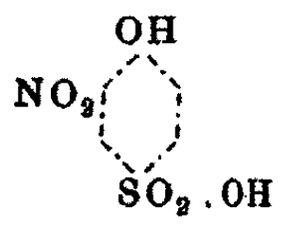
Es ist früher von uns gezeigt worden[2]), dass durch Einwirkung entweder von Chlor, Brom oder Jod auf eine alkoholische Lösung der Kekulé-Kolbe'schen Nitrophenolsulfonsäure die entsprechende Chlor-, Brom- und Jodnitrophenolsulfonsäure gebildet wird. Wir haben in der letzten Zeit das Studium dieser Körper wieder aufgenommen. Zuerst wurde die Einwirkung des Broms auf jodnitrophenolsulfosaures Kali untersucht, wobei erwartet wurde, dass das Brom die Sulfogruppe einfach verdrängen würde. Durch das Studium der gebildeten Jodbromnitrophenols hofften wir sodann Aufschluss

[1]) Diese Berichte VII, S. 331.
[2]) Diese Berichte V, S. 540.

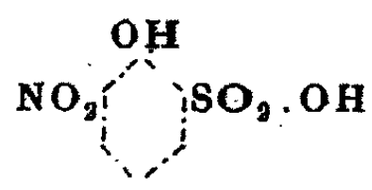
über die Stellung des Jods zu gewinnen. Indessen zeigte sich, dass das Brom statt der Sulfogruppe das Jod verdrängte. Als wir alsbald das gebildete bromnitrophenolsulfonsaure Kali mit dem durch Einwirkung des Broms auf Nitrophenolsulfonsäure u. s. w. verglichen, stellte sich die vollständige Identität beider heraus.

Es wird das Monokaliumsalz der Bromnitrophenolsulfonsäure in Gestalt schöner gelber schwerlöslicher Prismen erhalten, und es ist das aus der rohen Nitrophenolsulfonsäure dargestellte Salz scheinbar homogen; führt man es aber in das Dikaliumsalz über, so überzeugt man sich, dass es ein Gemisch sei. Es ist nämlich das rohe Dikaliumsalz ein Gemenge eines gelben und eines rothen Salzes, wovon ersteres in überwiegender Menge vorhanden ist. Es stellt das gelbe Salz das Dikaliumsalz der Bromnitrophenolparasulfonsäure dar — durch Einwirkung des Broms wird es in das bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol übergeführt. Dagegen ist das rothe Salz das Dikaliumsalz einer isomeren Säure (wohl der Bromnitrophenolmetasulfonsäure), — mit Brom behandelt liefert es ebenfalls das bei 117° schmelzende Dibromnitrophenol; bei der Einwirkung der Salpetersäure aber wird es in das bei 78° schmelzende Dinitrobromphenol übergeführt.

Aus diesen Beobachtungen schliessen wir also, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrophenol (Schmelzp. 45°), gerade wie bei der Einwirkung des Chlors, des Broms, des Jods und der Salpetersäure, gleichzeitig zwei isomere Verbindungen gebildet werden. Angenommen, es stehe die Sulfogruppe in der sogenannten Phenolmetasulfonsäure bei 2 und in der Parasäure bei 4, so lässt sich die Constitution der zwei aus Nitrophenol gebildeten Sulfonsäuren wohl durch folgende Schemata bezeichnen:

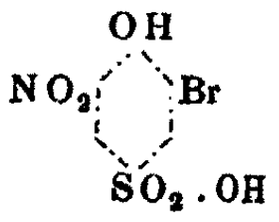


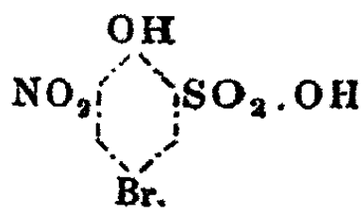
Nitrophenolparasulfons.
(Hauptprodukt)



Nitrophenolmetasulfons.

woraus gebildet werden:





Dass durch Einwirkung des Broms auf diese Beiden dasselbe Dibromnitrophenol, aber bei Einwirkung der Salpetersäure isomere Dinitrobromphenole gebildet werden, ist leicht verständlich.

VIII. Ueber die Stellung der Sulfogruppe in der Phenolparasulfonsäure von H. E. Armstrong.

In seiner Abhandlung „Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole" scheint Post es als bewiesen zu betrachten, dass wenn bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenolsulfonsäuren die NO_2-Gruppe die Sulfogruppe verdrängt, sie an dieselbe Stelle tritt, an der sich die $SO_2 . OH$-Gruppe vorher befand. Ich bin aber der Meinung, dass, wenigstens insofern als es die sogenannten Phenolparasulfonsäure angeht, diese Annahme einstweilen keine Berechtigung für sich hat, und zwar aus folgenden Gründen:

Bekanntlich ist von Ador und V. Meyer gezeigt worden [1]), dass die aus der Sulfanilsäure entstehende Phenolsulfonsäure beim Schmelzen mit Kali Resorcin liefert; und insofern als die sogenannte Phenolparasulfonsäure nach Kekulé auch Resorcin liefert, so waren diese Forscher der Meinung, die Identität der aus Sulfanilsäure erhaltenen Säure mit der Phenolparasulfonsäure dadurch bewiesen zu haben. Es wird dieser Schluss durch die Beobachtung bekräftigt, welche von Hrn. Prevost und mir seitdem gemacht wurde [2]), dass beim Behandeln der Diazobenzolsulfonsäure aus Sulfanilsäure mit Schwefelsäure dieselbe Phenoldisulfonsäure erhalten wird, wie aus Phenol.

Es kann aber immerhin nicht geläugnet werden, dass die Identität der Phenolparasulfonsäure mit der aus Sulfanilsäure entstehenden Säure durch eine Vergleichung beider noch factisch zu beweisen ist, und es sind daher von Hrn. Brown und mir zu diesem Zweck schon Versuche unternommen worden.

Die Zusammengehörigkeit der Sulfanilsäure mit dem Resorcin haben Ador und Meyer weiter bewiesen dadurch, dass sie die aus Ersterer gewonnene Brombenzolsulfonsäure mit Kali schmolzen. Nun ist aber in der letzten Zeit, namentlich von Wurster [3]), der Beweis geliefert worden, dass die Stellung der Hydroxylgruppen des Resorcins 1 : 3 ist, so dass, wenn angenommen wird, es sei die aus Sulfanilsäure entstehende Phenolsulfonsäure mit der sogenannten Phenolparasulfonsäure identisch, wir nothwendiger Weise dadurch zu dem Schluss geführt werden, dass auch in der Phenolparasulfonsäure die Hydroxylgruppe und $SO_2 . OH$ sich gegenseitig in der Stellung 1 : 3 befinden. Ist aber dieses der Fall, so findet bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Dibromphenolparasulfonsäure zum Beispiel keine directe Ersetzung der $SO_2 . OH$-Gruppe durch die NO_2-Gruppe statt, weil dabei dasselbe Dibromnitrophenol gebildet wird, wie aus Nitrophenol (Schmelzp. 110°) und Brom.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, S. 1.
[2]) Diese Berichte VI, S. 664.
[3]) Diese Berichte VII, S. 148, 218, 416.

Wichtige Ergebnisse zur Lösung dieser Frage über die Stellung der Sulfogruppe verspricht das Studium der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Sulfanilsäure gebildeten Disulfanilsäure, welche von Hrn. Brown und mir schon jetzt in Angriff genommen worden ist. Namentlich beabsichtigen wir zuerst, die daraus entstehende Phenoldisulfonsäure und Benzoldisulfonsäure zu untersuchen.

IX. Ueber die Zersetzung des Dichlornitrophenols (Schmp. 125°) beim Erwärmen von H. E. Armstrong und J. D. Brown.

Bekanntlich zersetzt sich das aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol dargestellte Dichlornitrophenol, wenn es wenige Grade über den Schmelzpunkt erwärmt wird, unter Entwickelung eines Gases. Es hat auch schon früher der Eine von uns dieses Gas als ein Gemenge von Stickstoff mit wenig Stickoxyd erkannt [1]). Durch neue quantitative Versuche haben wir gefunden, dass dabei der ganze Stickstoff des Dichlornitrophenols als N, NO und NO_2 frei wird; es wird aber immer wenigstens zwei Drittel als Stickoxyd entwickelt, so dass wahrscheinlich die Zersetzung grösstentheils nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_2Cl_2NO_2OH + C_{12}H_4Cl_4O_3 + 2\,NO + OH_2$$

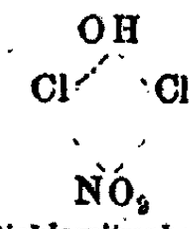
stattfindet.

Im oberen Theile der Röhre findet sich nach der Zersetzung Wasser nebst einem Sublimat, welches zum Theil aus schönen gelben Nadeln, zum Theil aus wohlausgebildeten weissen Prismen besteht, und es hinterbleibt ein brauner Rückstand. Die gelben Nadeln wurden bald als Dichlorchinon erkannt, aber es ist uns noch nicht gelungen, die Zusammensetzung weder der weissen Prismen, noch des Rückstandes ausfindig zu machen.

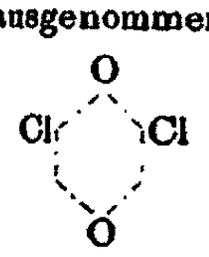
Es scheint uns die Bildung des Dichlorchinons, welche wohl wie folgende Zersetzungsgleichung andeutet, statt hat:

$$2\,C_6H_2Cl_2NO_2OH = 2\,C_6H_2Cl_2O_2 + NO + N + OH_2,$$

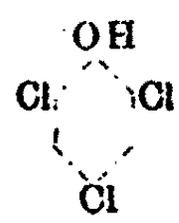
theoretisch von einiger Wichtigkeit, insofern als es eine Bestätigung liefert der in der letzten Zeit von Petersen und Anderen vertheidigten Ansicht, es sei das Chinon eine der Parareihe angehörende Verbindung. Man sieht auch, dass bei der Bildung des Dichlorchinons aus Trichlorphenol (Faust) merkwürdigerweise das Chloratom, welches die Parastelle einnimmt, herausgenommen wird:



Dichlornitrophenol. (Schmelzp. 125°.)



Dichlorchinon.



Trichlorphenol.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 526.

Ebenso wie das Dichlornitrophenol verhält sich das entsprechende Dibromnitrophenol (Schmelzp. 141°)[1]) beim Erwärmen.

---

268. F. Fittica: Ueber eine fünfte Oxytoluylsäure.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Es waren bis jetzt 4 Oxytoluylsäuren der Constitution

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\COOH\end{cases}$$

bekannt, von denen drei, die sogenannten Kresotinsäuren (α, β und γ) von Engelhardt und Latschinoff[2]) durch Einwirkung von Kohlensäure auf die drei isomeren Kresole erhalten wurden. Dieselben sind unter sich in den Schmelzpunkten verschieden, aber die Lösung einer jeden ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine violette Färbung zu geben. Die letztere Eigenschaft theilt eine Oxytoluylsäure nicht, die von Flesch[3]) durch Schmelzen der aus dem Campherthiocymol dargestellten Sulfotoluylsäure mit Kalihydrat erhalten wurde. Ausserdem ist diese durch ihren Schmelzpunkt von den drei obigen Säuren verschieden. Ein fünfte Säure endlich von der Formel $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\COOH\end{cases}$, welche weder mit einer der Kresotinsäuren, noch auch mit der Flesch'schen Substanz den Schmelzpunkt gemein hat und mit Eisenchlorid nicht violett wird, habe ich kürzlich aus der bei 190° schmelzenden Mononitrotoluylsäure erhalten.

Veranlasst durch eine eingehendere Untersuchung über eine Mononitrotoluylsäure, deren von mir vermuthete Existenz mit der Benzoltheorie im Widerspruch stehen würde, und deren Resultate ich demnächst zu publiciren gedenke, habe ich eine grössere Menge der beiden Nitrocymole[4]) (α und β) dargestellt und als Nebenprodukt eine entsprechende Menge gewöhnliche Mononitrotoluylsäure erhalten. Zur Ueberführung in die Oxytoluylsäure wurde dieselbe zuerst mittelst Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwandelt, welche bereits von Ahrens[5]) characterisirt ist (Schmp. 164—165°) und diese in salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt. Nach längerem Einleiten bildete sich allmälig ein

---

[1]) Es wurde von uns früher bei Gelegenheit der Untersuchung der Nitrirungsprodukte der Dibromphenolsulfonsäuren der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 132° gefunden; wir haben uns aber seitdem überzeugt, dass der zuerst von Brunck angegebene Schmelzpunkt (141°) doch richtig ist.

[2]) Zeitschrift f. Chem. 1869, S. 622.

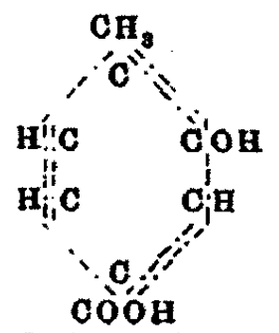
[3]) Diese Berichte VI, S. 481.

[4]) Landolph, diese Ber. VI, S. 937.

[5]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 102.

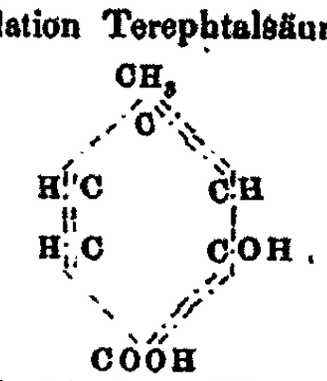
feiner weisser Niederschlag, eine Diazoverbindung (vielleicht salpetersaure Diazotoluylsäure, welche mit Wasser gekocht unter Gasentwickelung sich löste. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich weisse kleine sternförmig vereinigte Nadeln aus, die aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden konnten. Sie lösten sich leicht in Alkohol und Aether und schmolzen bei 183—184°. Die Verbrennung lieferte gute Resultate für die Formel $C_8 H_8 O_3$.

Es ist nun die Frage über die Constitution der fünf isomeren Oxytoluylsäuren, in welchen das Hydroxyl nicht ein Wasserstoffatom der Methylgruppe vertreten hat, sondern als an den Kohlenstoffkern gerückt anzunehmen ist, interessant. Vom Standpunkte der Theorie aus lässt sich die Flesch'sche Säure und die meinige leicht aufzeichnen und deren Isomerie erklären. In beiden haben nämlich Methyl und Carboxyl Parastellung zu einander, da sie sich von demselben Cymol herleiten, welches bei der Oxydation Terephtalsäure giebt:



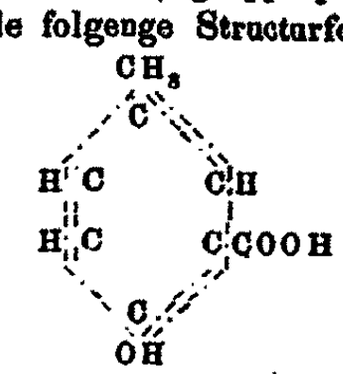
Oxytoluylsäure (Flesch)
Schmp. 202—208°
giebt keine violette
Färbung mit Eisenchlorid.

und



Oxytoluylsäure (Fittica)
Schmp. 183—184°
giebt gleichfalls keine
violette Färbung mit
Eisenchlorid.

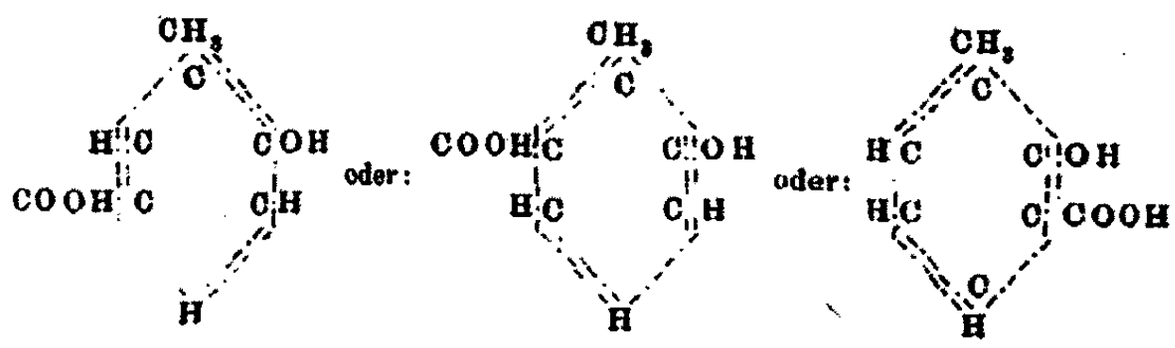
Ferner ist nachgewiesen, dass die Engelhardt'sche α-Kresotinsäure (Schmp. 147—150°) sowohl aus dem Para-Kresol durch die Kolbe'sche Reaction, als auch durch Schmelzen mit Kalihydrat aus einer Sulfosäure[1]) entsteht, welche aus dem Xylol des Steinkohlentheeröls dargestellt wird. Dieses Xylol enthält nun vorzugsweise die Modification Meta-Xylol, und es ist daher anzunehmen, dass aus dieser die α-Kresotinsäure gebildet wird. Das Hydroxyl in der Letzteren muss aber als mit der Methylgruppe para gestellt angenommen werden und daraus würde folgende Structurformel resultiren:



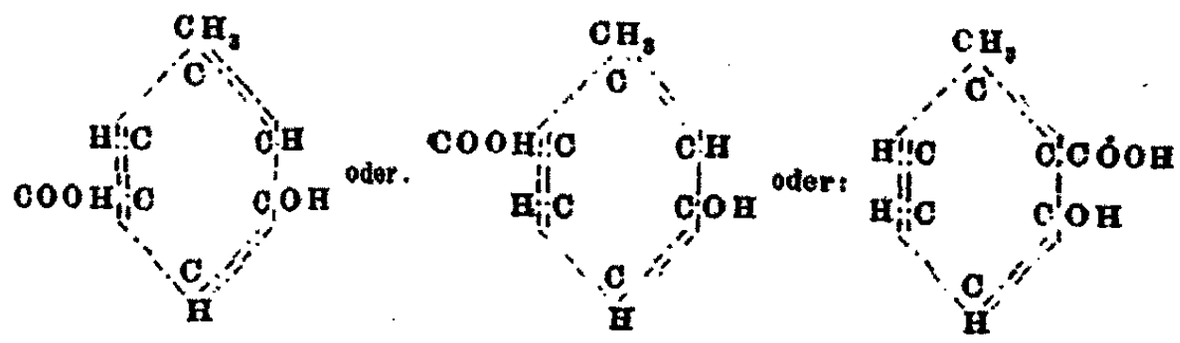
α-Kresotinsäure (Schmp. 147—150°) giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 715.

Die β-Kresotinsäure wurde aus dem Ortho-Kresol erhalten. Sie zeigt den Schmelzpunkt bei 114°. Es bleiben für sie folgende Structurformeln:



Die γ-Kresotinsäure endlich, aus Meta Kresol, schmilzt bei 168 bis 173°. Sie hat die Wahl zwischen den Structurformeln:



da es nicht gleichbedeutend sein würde, ob die Gruppe COOH nur dem Methyl oder auch zugleich dem Hydroxyl benachbart stehend gedacht wird.

Hervorzuheben ist, dass bei sämmtlichen Kresotinsäuren die Carboxylgruppe nicht mit dem Methyl in der Parastellung figuriren kann, weil sie dadurch mit den Oxytoluylsäuren in Conflict gerathen würden, für welche die Parastellung von COOH und CH_3 verbürgt ist. Dieser Umstand erklärt vielleicht die Unempfindlichkeit der letzteren Säuren gegen Eisenchlorid.

Stuttgart, I. chemisches Laboratorium.

---

269. A. Oppenheim und S. Pfaff: Einwirkung des Chloroforms auf Natriumessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCIX; vorgetr. von Hrn. Oppenheim.)

Die merkwürdige Entdeckung von Hrn. Geuther und von HH. Frankland und Duppa, dass Natrium in das Molekül des Essigäthers eintrete, hat von 1863 bis 1868 ihre Urheber zu mehreren synthetischen Arbeiten veranlasst, welche jedoch bis in die neueste Zeit nur geringe Nachfolge gefunden haben. Nächst einer Untersuchung Hrn.

Nöldecke's aus dem Jahre 1869 war es Hrn. Mixter's Arbeit [1]) im April des laufenden Jahres, welche nach mehrjähriger Ruhe dem erwähnten Gebiete wiederum positive Resultate abnöthigte. Augenzeugen von der Leichtigkeit, mit welcher die von Hrn. Mixter beschriebenen Reactionen eintreten, begannen wir gleichzeitig und im Einverständniss mit ihm eine Untersuchung auf demselben Gebiete, wenn auch in anderer Richtung.

Wir setzten uns vor, durch Einwirkung von mehratomigen Verbindungen auf das Natriumderivat des Essigäthers, resp. Acetessigäthers mehrere Moleküle desselben durch mehrbasische Reste zu verkitten. Als geeignete Reagentien für diesen Zweck lag uns keine Substanz so nahe wie zwei Körper, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, welche während der letzten Jahre die Ausgangspunkte glänzender Arbeiten in den Händen Hrn. A. W. Hofmann's gewesen, in dessen Laboratorium es uns vergönnt war, unsere Versuche auszuführen. Wir überzeugten uns bald von der leichten Einwirkung beider Substanzen auf die Natriumverbindung des Essigäthers und wandten unser hauptsächliches Augenmerk zunächst der Reaction des Chloroforms zu, weil wir voraussahen, dass ein günstiges Resultat derselben unserer Untersuchung ein weiteres Feld eröffnen werde, in welches diejenigen Körper eintreten, welche zum Chloroform in naher Beziehung stehen.

Wollten wir annehmen, dass auf einfach natrirten Essigäther $CH_2 Na . CO_2 C_2 H_5$ (dessen Bildung durch mancherlei Synthesen sehr wahrscheinlich gemacht ist [2]) Chloroform einwirkt, so war die einfachste Vermuthung, dass drei Moleküle des erstern mit einem Molekül Chloroform in Wirkung treten und unter Ausscheidung von 3 Na Cl den Aether einer Säure $C_4 H_7 (CO_2 H)_3$, eines Homologen der Tricarballylsäure, bilden würden. Insofern jedoch acetylirter Natriumessigäther $CHNa(C_2 H_3 O) . CO_2 C_2 H_5$ das Hauptprodukt der Einwirkung von Natrium auf Essigäther ist, konnte man auch einfach bis dreifach acetylirte Derivate jener Säure, also Körper von der Zusammensetzung $C_7 H_{10} O_6$, $C_9 H_{12} O_7$, $C_{11} H_{14} O_8$ oder $C_{13} H_{16} O_9$ als Reactionsprodukte erwarten. Das sind die Voraussetzungen, an welchen das Resultat unserer Versuche zu prüfen war, und deshalb führen wir dieselben hier an, obgleich sie keineswegs bestätigt werden sollten.

Um in dem Essigäther Natrium aufzulösen, wandten wir eine tabulirte Retorte mit aufsteigendem Kühler und auf ein Theil Natrium

[1]) Mixter diese Berichte VII, S. 499.

[2]) Unter andern durch Hrn. Nöldecke's Synthese der Bernsteinsäure (Ann. Chem. Pharm. 149, 224) und durch frühere Synthesen von Hrn. Geuther und von HH. Frankland und Duppa.

10 Theile des Aethers an, also etwa $2\frac{1}{2}$mal mehr als die berechnete Menge des letzteren. Das Metall wurde in kleinen Stücken auf einmal zugefügt, die Reaction zunächst durch Abkühlen gemässigt und gegen Ende der Operation, das in etwa 3—4 Stunden eintritt, durch gelindes Erwärmen unterstützt. Bei Anwendung von trocknem (über Natrium destillirtem) Essigäther und von seiner Kruste durch Abschaben entledigtem Metall erhält man so eine vollkommen klare Lösung, die langsam erstarrt. — Zu dieser ward Chloroform durch einen Scheidetrichter allmählich hinzugefügt, in der dem Natrium entsprechenden oder dieselbe etwas übersteigenden Menge. Es entsteht zunächst lebhaftes Aufwallen und Sieden indem Chlornatrium massenhaft ausgeschieden wird. Zuletzt wird auch diese Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt.

Die Destillation lieferte ausser überschüssigem Essigäther und Chloroform nur dreibasischen Ameisensäureäther, dessen Bildung sich voraussehen liess, da nach den Mittheilungen aller früheren Beobachter Natriumäthylat zu den Reactionsprodukten des Natriums auf Essigäther gehört. Dieser Aether ward an seinem Siedepunkt (150°) sowie daran erkannt, dass er durch Verseifung mit Kali nur reichliche Mengen Carbonat lieferte. Das wesentliche Reactionsprodukt liess sich durch Destillation nicht gewinnen. Wir wurden seiner habhaft, indem wir, ohne vorher zu destilliren, das Gemenge von Aethern mit einem Ueberschuss von Natronlauge vorsichtig so lange kochten, bis auf Zusatz von Säuren eine herausgenommene Probe kein öliges Produkt mehr fallen liess. Nach vollendeter Verseifung entstand mit Salzsäure darauf ein reichlicher Niederschlag gelblich gefärbter Flocken, die in viel kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurden. Beim Erkalten schied sich die Substanz in farblosen dünnen Nadeln aus Dieselbe erwies sich als eine starke Säure die nicht nur in Alkali löslich und daraus fällbar, sondern auch fähig ist, beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat Kohlensäure auszutreiben und ein leicht lösliches Baryumsalz zu bilden. Dieses diente zu ihrer vollständigen Reinigung und zur Darstellung anderer Salze. Die Ausbeute war keine geringe, an Gewicht der Hälfte des angewandten Natriums gleich.

Die ausgeführten Analysen ergaben nun das Verhältniss vom Wasserstoff zum Kohlenstoff viel geringer, als es den oben angeführten Formeln entsprechen würde. Sie mussten von vornherein zu der Einsicht führen, dass bei der Reaction Wasser ausgetreten sei. Sechs übereinstimmende Kohlenwasserstoffbestimmungen der Säure und des Baryumsalzes, sowie übereinstimmende Metallbestimmungen des letzteren, des Kaliumsalzes, Calciumsalzes, Silbersalzes und Kupfersalzes führen unabweislich zu der Formel $C_9 H_8 O_5$ und zu der Einsicht, dass diese Säure zweibasisch ist.

Mit Eisenchlorid giebt sie eine röthlich-violette, mit Ferrosumsalzen eine röthliche Färbung. Diese Erscheinung stimmt mit manchen aromatischen Körpern überein. Eine entscheidende Reaction sollte jeden Zweifel über die Natur der Säure bald beseitigen. Das Baryumsalz ward mit Kalk destillirt und lieferte grosse Mengen eines phenolartig riechenden Oeles, welches mit Eisenchlorid eine blaue Farbe erzeugte. Nach einmaliger Rectification ging die Hauptmenge des Produktes genau und vollständig bei 200° über, indem der Quecksilberfaden eines Thermometers von Hrn. Dr. Geissler in Bonn, dessen Scala bei 85° beginnt, vollständig von Dampf umgeben war.

Dieser Siedepunkt entspricht denjenigen, welche für das Metakresol (195—200°) und für das Parakresol (198°) angegeben worden sind. Analyse und Dampfdichte bestätigten, dass hier reines Kresol vorlag, von dem wir bei einer trocknen Destillation mehr als $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge erhielten. Die Zusammensetzung der Säure wird demnach durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \\ CO_2\,H \\ CO_2\,H. \end{array} \right.$$

Dieselbe unterscheidet sich von derjenigen der Uvitinsäure durch eine Hydroxylgruppe, welche den Platz eines Wasserstoffatomes in der letzteren einnimmt, und dieselbe ist demnach als

Oxyuvitinsäure

zu bezeichnen. Ob sie durch Reduction in Uvitinsäure oder eine der ihr isomeren Xylidinsäure oder Isuvitinsäure übergeht, ist noch nicht untersucht worden. Wenn man die verhältnissmässig grosse Uebereinstimmung zwischen den Eigenschaften der neuen Säure und ihren Salzen einerseits mit denen der Uvitinsäure und den Uvitinaten andererseits beachtet, wie sie die HH. Fittig und Furtenbach [1]) beschrieben haben, so möchte man das erstere für wahrscheinlich halten.

Wie die Uvitinsäure ist die Oxyuvitinsäure in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, löslicher noch in Alkohol und in Aether. Ihr Schmelzpunkt ist unbestimmbar. Gegen 290° tritt gleichzeitig Weichwerden, theilweise Sublimation, Bräunung und Kresolgeruch auf.

Ihre Salze mit Alkalien sind sehr löslich und undeutlich krystallisirt. Sie bräunen sich an der Luft. Ihrem Kaliumsalz kommt die Formel $C_9H_6K_2O_5, H_2O$ zu. Ihr Baryumsalz $C_9H_6BaO_5 + 1\frac{1}{2}$ aq. krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und nimmt leicht eine gelbliche Färbung an. Von seinem Krystallwasser entweichen $\frac{2}{3}$ bei 125, der Rest bei 150°. Es ist in Alkohol löslich. Derselben Zusammensetzung entspricht das krystallinische Calciumsalz $C_9H_6CaO_5$

[1]) Fittig und Furtenbach, Ann. Ch. Pharm. 147, S. 292

+ 1½ aq. Das käsige, nach längerem Stehen schleimige Silbersalz $C_9 H_6 Ag_2 O_5$ ist bisher nur amorph erhalten worden und ist nicht völlig unlöslich in Wasser. Das amorphe Kupfersalz $C_9 H_6 Cu O_5$ ist grünlich-gelb bis grünlich-grau und in Wasser sehr schwer löslich.

Mit Bleinitrat bildet das oxyuvitinsaure Baryum einen weissen amorphen, mit Eisenchlorid einen braunvioletten Niederschlag; dagegen verursachen Lösungen von Quecksilbersublimat und von Chlorzink in verdünnten Lösungen des Baryumsalzes keine Fällungen. Zu erinnern ist ferner daran, dass ebenso wie oxyuvitinsaure Salze bei der Destillation Kresol liefern, aus uvitinsaurem Baryum durch Hrn. Baeyer [1]) Toluol erhalten worden ist.

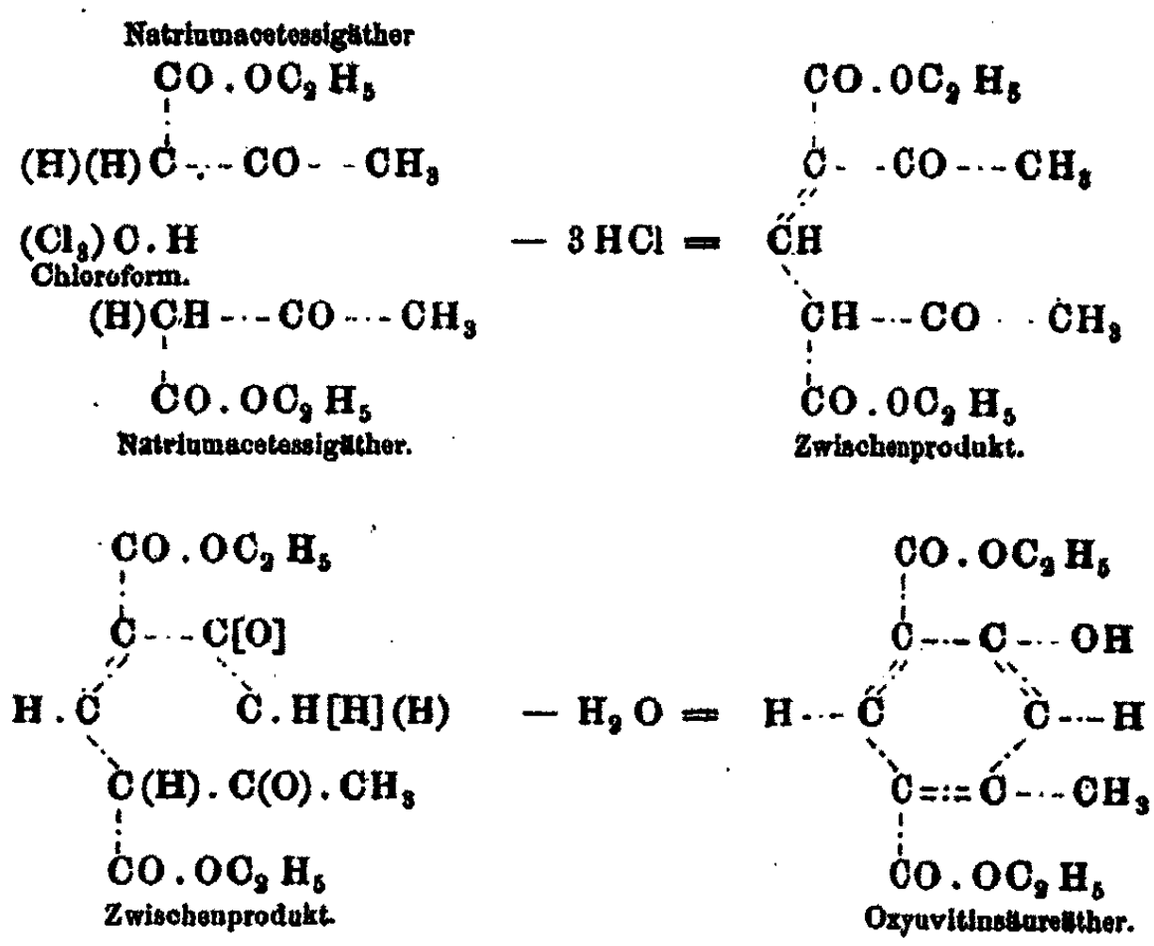
Um die Bildung der Oxyuvitinsäure aus Acetylessigäther zu erklären, drängt sich die Annahme auf, dass das Chloroform nicht mit drei, sondern nur mit zwei Molekülen des letzteren in Wirkung tritt. So erklärt sich zunächst, dass 9 Kohlenstoffatome in dem Reactionsprodukte mit einander verkettet sind, da die Acetessigsäure

$$CH_2 (C_2 H_3 O) CO_2 H$$

4 Kohlenstoffatome enthält. Es scheint auf den ersten Blick hierzu nothwendig anzunehmen, dass 2 Moleküle Acetessigäther 3 Atome Natrium, also das eine der beiden Moleküle des Aethers 2 Atome Natrium aufgenommen hat. Nach den neuesten Untersuchungen von Hrn. Wislicenus [2]) ist nun allerdings die Annahme nicht mehr zulässig, dass von vornherein ein Molekül des Aethers zweimal natrirt wird. Wohl aber hat Hr. Geuther bereits 1868 nachgewiesen [3]), dass Essigäther durch Natriumalkoholat in Natriumacetessigäther übergeht, und Hr. Wislicenus hat dies in Bezug auf Acetessigäther neuerdings ausser Frage gestellt. Da nun die Bildung von Natriumäthylat und Natriumacetessigäther nebeneinander verläuft, hat es demnach keinerlei Schwierigkeit, den Eintritt eines zweiten Natriumatoms während der Reaction in den Aether anzunehmen. Uebrigens beweist die Reaction des Chloroforms auf Anilin [4]), dass das erstere fähig ist, durch Natrium unersetzten Wasserstoff (wenigstens in einem alkalischen Medium) fortzunehmen. Wir lassen es deshalb in dem folgenden Schema unentschieden, ob von den 3 Wasserstoffatomen, welche mit Chlor austreten, alle oder nur 2 durch Natrium ersetzt waren. Indem wir diejenigen Atome einklammern, welche als Salzsäure (resp. Chlornatrium) und als Wasser austreten (resp. in Hydroxyl verwandelt werden) drücken wir die Reaction in folgenden zwei Stadien aus:

---

[1]) Baeyer Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 119.
[2]) Wislicenus diese Ber. VII, S. 688.
[3]) Geuther, Jen. Zeitschr. 14, S. 214. Zeitschr. Chem. 1868, S. 652. Jahresber. 21, S. 512.
[4]) A. W. Hofmann Ann. Ch. Pharm. 144, S. 114.



Durch Umwandlung des Sauerstoffs einer Acetylgruppe in Hydroxyl entsteht die Oxysäure, deren Hydroxyl zum Methyl die Stellung 1 : 3 einnimmt. Das durch ihre Zersetzung entstehende Kresol müsste also Metakresol sein, und in der Fortsetzung unserer Arbeit wird dieser Punkt einer Prüfung unterworfen werden. Dass wir dieselbe veröffentlichen, obgleich diese und andere naheliegende Fragen noch ihre Lösung erwarten, wird gewiss berechtigt erscheinen, wenn beachtet wird, dass ein unserem Felde nahe liegendes Gebiet kürzlich von anderer Seite durch Untersuchungen energisch in Angriff genommen worden ist, über welche verschiedene Ergebnisse und zahlreiche vorläufige Mittheilungen in dem 9ten Hefte der diesjährigen Berichte erschienen sind [1]).

Was oben bereits angedeutet wurde, dass diejenigen Körper, welche zum Chloroform in naher Beziehung stehen, sich dem Natriumacetessigäther gegenüber ähnlich verhalten werden, haben wir vollständig bewährt gefunden. Mit Tetrachlorkohlenstoff und Chlorpikrin, mit den Chloralen, mit Trichloressigäther und Trichlorallyl geht Natriumessigäther Reactionen ein, welche greifbare Resultate und voraussichtlich mancherlei Aufschlüsse liefern, über die wir uns weitere Mittheilungen vorbehalten.

Möge es schliesslich verstattet sein, noch darauf hinzuweisen, dass

[1]) Wislicenus a. a. O.

die Bildung der Oxavitinsäure mit Wahrscheinlichkeit einiges Licht auf eine Verbindung wirft, welche bisher unerklärt geblieben ist. Unter den Substanzen, mit welchen die angeführten Arbeiten von Hrn. Geuther die Chemie bereichert haben, befindet sich eine von ihm genau studirte Säure, die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$. Nachdem die eben beschriebenen Versuche nachgewiesen haben, dass der Natriumacetessigäther leicht in Säuren der aromatischen Reihe übergeht, liegt es nahe, auch die Dehydracetsäure als eine solche aufzufassen. Ihre einbasische Natur lässt dann für sie nur eine der beiden folgenden Formeln annehmbar erscheinen:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OH\\CO_2H\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\(OH)_2\\CO_2H\end{matrix}$$

Die letztere würde sie mit Orsellinsäure isomer erscheinen lassen, während die erstere sie in nahe Beziehung zum Vanillin [1]) setzt. Obgleich wir noch nicht im Stande gewesen sind, die Richtigkeit dieser Anschauung der Prüfung zu unterwerfen, erschien uns dieselbe doch hinreichend wahrscheinlich, um ihre Anführung an dieser Stelle zu rechtfertigen.

---

270. Julius Thomsen: Die Neutralisationsphänomene und die Basicität der arsenigen Säure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Während die Arsensäure und die Phosphorsäure sich als völlig analoge Körper herausstellen, man mag die thermischen Neutralisationsphänomene oder die Zusammensetzung ihrer Salze betrachten, verhalten sich die phosphorige und die arsenige Säure als ganz verschiedene Verbindungen. Die Zusammensetzung der Salze der phosphorigen Säure lassen den zweibasischen Charakter dieser Säure bestimmt hervortreten, und die von mir vor 4 Jahren publicirten Untersuchungen (Pogg. Ann. 140, S. 107) über die Neutralisationsphänomene dieser Säure zeigen ebenfalls entscheidend den zweibasischen Charakter des Moleküls PO_3H_3. Dagegen ist die Zusammensetzung der arsenigsauren Salze von derjenigen der phosphorigen Säure ganz verschieden, und meine Untersuchung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure, deren Resultate ich hier mittheilen werde, zeigen ganz bestimmt, dass das Molekül As_2O_3 in wässriger Lösung eine zweibasische Säure bildet, und dass ein der phosphorigen Säure entsprechendes Hydrat AsO_3H_3, falls ein solches existiren sollte, nur als einbasische Säure zu betrachten sei.

---

[1]) Tiemann und Haarmann, diese Ber. VII, S. 608.

Es wurde eine wässrige Lösung von feingepulverter amorpher arseniger Säure bereitet und erst nach Verlauf einiger Monate benutzt. Die Concentration der Lösung war $As_2O_3 + 400 H_2O$ Es wurde diese Lösung mit einer Natronlösung vermischt und zwar in dem Verhältniss von 1 Mol. As_2O_3 auf 1, 2, 4 und 6 Moleküle NaOH. Die Natronlösung enthielt in den verschiedenen Versuchen 400, 200 und 100 Moleküle Wasser für jedes Molekül Natronhydrat. Die Wärmetönung war in diesen Versuchen folgende

a	(As^2O^3 Aq, a NaOH Aq)
1	7300°
2	13780
4	15070
6	15580

Aus diesen Zahlen resultirt nun erstens, dass die arsenige Säure eine schwache Säure ist, denn die Neutralisationswärme beträgt nur die Hälfte derjenigen der phosphorigen Säure (28370), der Chlorwasserstoffsäure (27480) und der Mehrzahl der untersuchten Säuren; auch eine wässrige Lösung von Kohlensäure, Borsäure, unterchloriger Säure oder Schwefelwasserstoff besitzen eine grössere Neutralisationswärme als die arsenige Säure.

Ferner zeigen die Zahlen, dass das Molekül As_2O_3 nur 2 Mol. Natronhydrat sättigt; denn die Wärmetönung bei der Neutralisation von As_2O_3 ist

für das	1ste	Mol.	NaOH	7300°	15580°.
- -	2te	-	-	6480	
- -	3te u. 4te	-	-	2.890	
- -	5te u. 6te	-	-	2.250	

Die starke Wärmeentwicklung hört mit dem zweiten Molekül Natronhydrat auf. Ganz anders verhält sich z. B. die phosphorige Säure; die Neutralisationswärme derselben, wenn man sie zur Vergleichung für 2 Mol. PO_3H_3 oder P_2O_3 Aq berechnet ist

für das	1ste	Mol.	NaOH	14860°	57880°.
- -	2te	-	-	14810	
- -	3te u. 4te	-	-	2.13536	
- -	5te u. 6te	-	-	2. 572	

Die Wärmeentwicklung verläuft hier etwa proportional mit der Natronmenge, bis diese 4 Moleküle beträgt, so dass das einfache Molekül PO_3H_3 zweibasisch ist.

Ganz ähnliches Resultat haben mir die Neutralisationsversuche mit Baryt gegeben. Eine wässrige Lösung von arseniger Säure, As_2O_3 Aq, giebt

mit einem Mol. BaO^2H^2 Aq 14020°
zweien - - 15620.

Es zeigt dieses erstens, dass das von mir nachgewiesene Gesetz, dass alle lösliche Basen mit derselben Säure ungefähr dieselbe Neutralisationswärme zeigen, auch auf die arsenige Säure Anwendung findet, denn 2 Mol. Natronhydrat geben 13780°, während ein Mol. Barythydrat 14020 giebt; ferner, dass die Neutralisation durch 1 Mol. Barythydrat beendet ist; denn das zweite Molekül Barythydrat giebt nur eine Wärmemenge von 1600°.

Es resultirt demnach, dass die arsenige Säure, As_2O_3, in wässriger Lösung als zweibasische schwache Säure auftritt, und dass ihre Salze mit grösserem Gehalt an Basis als basische Salze zu betrachten sind.

Ich habe auch das Verhalten der arsenigen Säure gegen Chlorwasserstoffsäure untersucht; es zeigt sich, dass diese beiden Säuren in wässriger Lösung nicht auf einander thermisch reagiren, denn die Wärmetönung von As_2O_3 auf 4HCl in wässriger Lösung beträgt nur 160°.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

---

271. W. Weith und B. Schroeder: Ueber diphenylirtes Guanidin.

(Eingegangen am 22. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich existiren drei Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}N_3$, welche ihrer Entstehung nach als Diphenylguanidine betrachtet werden können. Sie wurden sämmtlich von Hofmann entdeckt. Vor 26 Jahren [1]) erhielt derselbe bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin eine Base, die er als Melanilin, später als β-Diphenylguanidin bezeichnetete; durch Behandeln einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Diphenylsulfoharnstoffs mit Bleioxyd stellte derselbe Forscher das α-Diphenylguanidin dar [2]). Das dritte Isomere endlich entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin [3]). Da es nach Hofmann durchaus keine basischen Eigenschaften besitzt, dürfte es kaum der Reihe der disubstituirten Guanidine zuzuzählen sein [4]).

Gelegentlich der Entdeckung des α-Diphenylguanidins liess es Hofmann unentschieden, ob die neue Verbindung identisch oder isomer

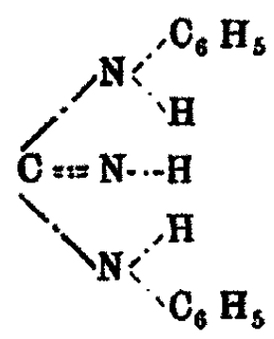
---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 148.
[2]) Derselbe, diese Ber. II, S. 460.
[3]) Derselbe, diese Ber. I, S. 147.
[4]) Selbst das α-Tetraphenylguanidin ist nach den Versuchen des Einen von uns (diese Ber. VII, S. 13) eine ausgesprochene Base.

mit dem älteren β-Diphenylguanidin sei. Später [1]) sprach er auf Grund von Schmelzpunkts- und Löslichkeitsbestimmungen sich bestimmt für Isomerie der beiden Basen aus.

Es existirt indessen eine Reihe von Thatsachen, die nur schwierig mit dieser Isomerie in Einklang zu bringen ist. Hofmann hat selbst hervorgehoben, dass bei der Einwirkung des Cyangases aus den beiden Basen Produkte entstehen (Dicyanomelanilin), die sowohl an und für sich als auch in ihren Derivaten (Melanoximid) keine Verschiedenheiten zeigen. Welches auch die Structur sein möge, die man dem Dicyanomelanilin beilege, ohne Annahme von Atomverschiebungen lässt sich aus zwei isomeren Diphenylguanidinen dasselbe Dicyanderivat nicht ableiten.

A. W. Hofmann hat ferner gezeigt, dass das Melanilin (β-Diphenylguanidin) beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Diphenylsulfoharnstoff und Schwefelcyanwasserstoff liefert. Beruht diese Reaction wirklich, wie man mit Hofmann anzunehmen berechtigt ist, auf einem Austausch des secundären Ammoniakrests und Schwefel, so kann dem β-Diphenylguanidin nur die Structur



zukommen, und zu dergleichen Constitutionsformel gelangt man für das α-Diphenylguanidin, wenn man, wie allgemein angenommen, dessen Entstehung aus Sulfocarbonilid und Ammoniak unter Schwefelwasserstoffabspaltung auf eine Ersetzung von S durch NH zurückführ.

Allerdings ist bei den mannigfachen Umsetzungs-Verhältnissen der Sulfoharnstoffe und Guanidine die Frage noch experimentell zu entscheiden, inwieweit die beiden Reactionen zur Feststellung der Constitution der substituirten Guanidine geeignet sind [2]).

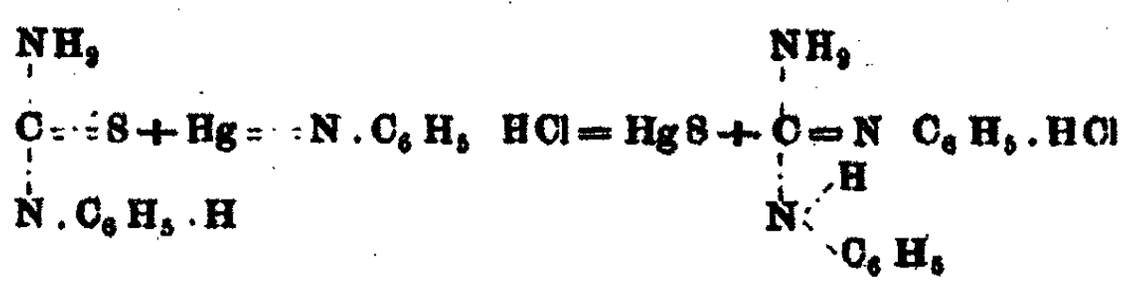
Vor Kurzem hat endlich C. Forster gefunden [3]), dass bei der Einwirkung von $Hg \equiv N . C_6 H_5 . HCl$ auf Monophenylsulfoharnstoff statt des erwarteten Melaniline, α-Diphenylguanidin sich bildet. Wie man auch diese Reaction interpretirt, ob man mit Forster die Reaction nach der Gleichung:

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Ber. II, S. 688.

[2]) Bezügliche Versuche wurden gegenwärtig im hiesigen Universitäts-Laboratorium angestellt.

[3]) C. Forster, diese Ber. VII, S. 295.



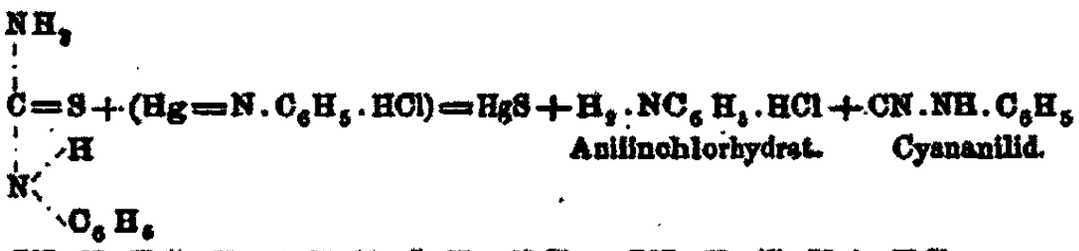
erwartet, oder annimmt, dass zunächst unter Bildung von Schwefelquecksilber und Anilinchlorhydrat sich Cyananilid bildet, das dann mit dem salzsauren Anilin sich zu Diphenylguanidinchlorhydrat vereinigt[1]), — in jedem Falle sollte ein mit dem α-Diphenylguanidin isomores, im letzteren Falle sicher Melanilin entstehen, da Hofmann gezeigt hat, dass das durch Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoffs entstehende Cyananilid identisch ist mit dem, das durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin sich bildet.

Diese Widersprüche veranlassten uns, Versuche zur Begründung der Constitution der Diphenylguanidine anzustellen, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob α- und β-Diphenylguanidin wirklich isomer seien oder nicht. Hofmann[2]) fand Unterschiede in der Krystallisationsfähigkeit der beiden Basen, insofern α-Diphenylguanidin leichter und besser krystallisiren soll, als das früher bekannte β-Diphenylguanidin. Der Schmelzpunkt des β-Diphenylguanidins wurde von ihm zu 131°, der des α-Diphenylguanidins zu 147° bestimmt. Ausserdem hebt Hofmann Unterschiede in der Löslichkeit der bei den Basen hervor, 100 Theile 90procentiger Weingeist sollen fast doppelt soviel β-Diphenylguanidin als von der α-Verbindung lösen. Es hat uns nicht gelingen wollen, diese Angaben Hofmann's zu bestätigen, vielmehr hat uns eine sehr sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften der beiden Basen eine so vollkommene Uebereinstimmung ergeben, dass wir α- und β-Diphenylguanidin für identisch erklären müssen.

Darstellung des Melanilins (β-Diphenylguanidin).

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde in wasserfreises Anilin völlig reines Chlorcyangas eingeleitet. Das Gas wurde aus Blausäure und Chlor entwickelt, durch mehrere Chlorcalciumröhren von Wasser,

---

[1]) 

und $CN.N.HC_6H_5 + H_2N.C_6H_5.HCl = CN_2H_2(C_6H_5)_2HCl$
Cyananilid. Diphenylguanidinchlorhydrat.

[2]) Diese Ber. II, S. 688.

durch eine lange Schicht metallischen Antimons von etwa beigemengtem Chlor befreit. Nachdem die Reactionsmasse dickflüssig geworden war, wurde sie im Oelbade auf 120 — 125° erwärmt und weiter Chlorcyan bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reactionsprodukt wurde in salzsäurehaltigem Wasser unter Erwärmen gelöst, von einer ganz unbedeutenden Menge ungelösten Rückstandes abfiltrirt und die Basis durch Kaliumhydrat gefällt. Zur Entfernung beigemengten Anilins wurde der Niederschlag anhaltend mit Wasser gekocht und die Basis schliesslich mehrmals aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Eine Metallbestimmung im Platindoppelsalz bestätigte das Vorliegen von diphenylirtem Guanidin (Gef. 23.37 pCt. Pt. Berechnet für $2(C_{13}H_{13}N_3 . HCl) . Pt. Cl_4$: 23.71 pCt.)

Darstellung des α-Diphenylguanidins.

Eine heisse alkoholische Lösung von reinem umkrystallisirten Sulfocarbanilid wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann bei Siedhitze so lange Bleioxyd eingetragen, als eine filtrirte Probe mit Silbernitrat-Lösung noch einen Niederschlag von Schwefelsilber gab. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde hierauf eingedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltrirt und dann die Basis durch Kali gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde das Diphenylguanidin gereinigt Eine zur Controlle vorgenommene Platin-Bestimmung im Doppelsalze $2(C_{13}H_{13}N_3 . HCl) PtCl_4$ ergab 23.54 pCt. Pt., ber. 23.71 pCt.

Vergleichung des α- und β-Diphenylguanidins.

In Bezug auf die Krystallisationsfähigkeit der beiden Basen konnte durchaus kein Unterschied wahrgenommen werden; β-Diphenylguanidin (a. Cy Cl u. Anilin), wenn es vorher vollkommen vom Anilin befreit worden war, krystallisirte mit derselben Leichtigkeit wie das α-Diphenylguanidin. Heiss gesättigte alkoholische Lösungen schieden beide Basen in kleinen, büschlig oder sternförmig gruppirten Nadeln aus, die sich beim Erkalten in einen Krystallbrei verwandelten. Aus verdünnten Lösungen wurden beide Basen völlig übereinstimmend in prachtvollen, wohlausgebildeten, farblosen, langen Nadeln erhalten, die sich durch ungewöhnliches Lichtbrechungsvermögen auszeichneten — (analog dem α-Triphenylguanidin).

Während Hofmann den Schmelzpunkt des Melanilins zu 131°, den des α-Diphenylguanidins zu 147° angiebt, schmolzen die verschiedenen Fractionen der beiden von uns dargestellten Basen übereinstimmend bei genau 147°. (Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunktes des Wassers, Amylalkohols und Anilins controlirt worden.)

Auch die Löslichkeit des β-Diphenylguanidins in Weingeist fanden wir abweichend von den Bestimmungen Hofmann's. Wir verwandten wie Hofmann Weingeist von 90 pCt. (spec. Gewicht 0.8228 bei 15.5°).

Aus einer grösseren Anzahl von Bestimmungen, die für beide Basen nur um Zehntel-Procente differiren, greifen wir heraus:

100 Theile dieses Weingeistes lösten:

	α-Diphenylguanidin.	β-Diphenylguanidin.
bei 23°	9.9 Theile	10.2 Theile
bei 21°	9.1 -	9.4 -

Nach Hofmann sind in 100 Theilen Weingeist von 90 pCt. 9.6 Theile α-Diphenylguanidin und 18 Theile β-Diphenylguanidin löslich.

Zu diesen Versuchen dienten Präparate, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten waren.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurden, nach Hofmann, die Basen in die schwerlöslichen Nitrate verwandelt, diese viermal aus siedendem Wasser umkrystallisirt und die daraus abgeschiedenen Basen mehrmals aus Weingeist anschiessen lassen. Diese Operationen hatten die vorher erwähnten Eigenschaften der Basen nicht verändert. Der Schmelzpunkt sowohl des α- als des β-Diphenylguanidins wurde wieder genau bei 147° gefunden.

100 Theile 90procentigen Weingeistes lösten bei 22°:

α-Diphenylguanidin.	β-Diphenylguanidin.
9.8 Theile	10.0 Theile.

Zu weiterer Vergleichung bestimmten wir die Löslichkeit der Nitrate beider Basen, die übrigens beide in nicht zu unterscheidenden Formen krystallisirten. 100 Theile Wasser von 20° lösten 0.6 Theile sowohl vom α- als auch vom β-Diphenylguanidinnitrat.

Eine weitere Uebereinstimmung zeigte sich in dem characteristischen Verhalten der Chlorhydrate beider Basen zu Goldchlorid. Hofmann hat die Eigenschaften des Melanilin-Goldchlorids genau beschrieben [1]). Genau ebenso verhielt sich, bei parallel angestellten Versuchen, das Golddoppelsalz des α-Diphenylguanidins. Auf Zusatz von Goldtrichlorür zur Lösung des Chlorhydrates entstand in beiden Fällen zunächst eine gelbe Trübung, die sich allmälich zu prächtig goldgelben Blättchen umwandelte. In siedendem Wasser löste sich das Goldsalz auf und krystallisirte beim Erkalten in breiten goldgelben Nadeln. In Aether war das Salz ausserordentlich leicht löslich, es konnte aus der wässrigen Suspension durch Aether ausgeschüttelt werden und schied sich daraus zunächst in Oeltropfen ab, die sich bald in dicke dunkelgelbe Prismen verwandelten.

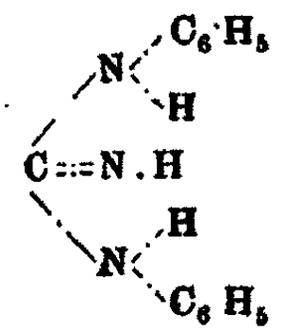
---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Ch. u. Ph. Bd. 64, S. 148.

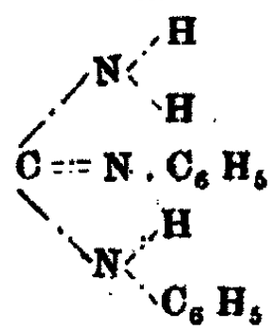
Verhalten der Diphenylguanidine gegen wässrige Salzsäure.

Nach den geltenden Theorieen sind drei Diphenylguanidine möglich:

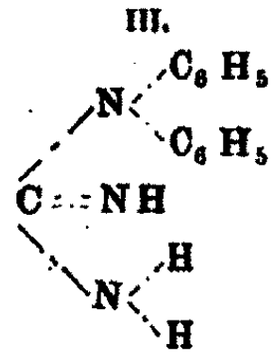
I.



II.



III.



Formel III. ist wohl für α- wie für β-Diphenylguanidin *a priori* ausgeschlossen, da sowohl bei den bekannten Bildungs- als auch Zersetzungsverhältnissen der Basen nie Körper in Betracht kommen, welche zwei Phenyl-Gruppen an einem Stickstoffatom enthalten.

Nichtsdestoweniger haben wir, um einen weiteren Beweis für die Unzulässigkeit von Formel III. zu erlegen, Diphenylguanidin aus Chlorcyan und Anilin, sowie solches aus Sulfocarbanilid und Ammoniak mit conc. Salzsäure auf 250° erhitzt. Bei dieser Reaction sollten Körper von Formel I. u. II. unter Wasseraufnahme Kohlensäure, Anilin und Ammoniak liefern, während ein nach III. zusammengesetztes Guanidin die Entstehung von Kohlensäure, Diphenylamin und Ammoniak veranlassen würde. Die mit beiden Diphenylguanidinen angestellten Versuche zeigten, dass in der That keine Spur von Diphenylamin bei der Einwirkung von Salzsäure entsteht, in beiden Fällen liess sich dagegen leicht die Bildung von Kohlensäure, Anilin und Ammoniak durch die gewöhnlichen Reactionen mit aller Sicherheit nachweisen.

Verhalten des α- und β-Diphenylguanidins gegen Schwefelkohlenstoff.

Hofmann[1]) hat bereits gezeigt, dass Schwefelkohlenstoff das Melanilin (β-Diphenylguanidin) nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Melanilin}}{C_{13}H_{13}N_2(HN)} + CS(S) = \underset{\text{Sulfocarbanilid}}{C_{13}H_{12}N_2(CS)} + \underset{\text{Rhodanwasserstoff}}{CSHN}$$

zersetzt Wir haben diese Reaction wiederholt und sie gleichzeitig unter genau gleichen Bedingungen auch auf α-Diphenylguanidin (aus Sulfocarbanilid und Ammoniak) angewandt. Wir können die Angaben Hofmann's in Bezug auf das β-Diphenylguanidin vollkommen bestätigen; allerdings verhält das β-Diphenylguanidin sich in genau gleicher Weise zu Schwefelkohlenstoff und liefert damit die gleichen

[1]) A. W. Hofmann, diese Ber. II, S. 460.

Produkte. Wir beobachteten weiter, dass, wie zu erwarten war, nur die Hälfte des Guanidins durch Schwefelkohlenstoff zersetzt wird; die entstehende Schwefelcyanwasserstoffsäure vereinigt sich nämlich mit noch intacter Basis sofort zu schwefelblau saurem Diphenylguanidin. α-Diphenylguanidin einerseits, β-Diphenylguanidin andererseits wurden in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss erhitzt; es fand deutliche Schwefelwasserstoff-Entwickelung statt. Die alkoholische Lösung reagirte neutral, Eisenchlorid färbte sie intensiv blutroth, sie besass einen nicht starken, doch deutlichen Geruch nach Phenylsenföl.

Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde mit viel Wasser destillirt; die in sehr kleinen Mengen übergehenden Oeltröpfchen erwiesen sich nach Geruch und Verhalten zu Anilin als Phenylsenföl. Beim Auskochen mit Wasser hinterblieb in beiden Fällen ein krystallinischer Rückstand, der sich als grösstentheils aus Sulfocarbanilid bestehend erwies; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Diphenylsulfoharnstoff in den charakteristischen weissen Blättchen erhalten. Präparate sowohl aus α- als aus β-Diphenylguanidin hatten alle Eigenschaften des reinen Sulfocarbanilids und schmolzen übereinstimmend bei 145°. Schwefelgehalt des aus α-Diphenylguanidin erhaltenen Sulfocarbanilids: 14.20 pCt., des aus β-Diphenylguanidin gewonnenen: 14.15 pCt. Die Formel $C_{13}H_{12}N_2S$ verlangt 14.03 pCt.

Dem nicht umkrystallisirten Sulfocarbanilid war in kleiner Menge ein schwefelhaltiger, noch nicht näher untersuchter Körper beigemengt, der selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich war. Derselbe krystallisirt in farblosen glatten Nadeln und liefert mit Silbernitrat Schwefelsilber. Der Schmelzpunkt, gleichgültig ob die Verbindung aus dem α- oder β-Diphenylguanidin erhalten worden war, wurde bei 152—153° gefunden.

Die vom Sulfocarbanilid filtrirte wässrige Lösung wurde in beiden Fällen mit negativem Erfolge auf Monophenylsulfoharnstoff geprüft, Sie gab mit Silbernitrat und Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen nicht schwärzte (Silbernitrat fällt aus einer heissen Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs Schwefelsilber). Dagegen fand sich in dem wässrigen Auszug des Reactionsproduktes in beiden Fällen eine reichliche Menge von schwefelcyanwasserstoffsaurem Diphenylguanidin. Durch Eindampfen wurde das Salz in prachtvollen glatten langen Nadeln erhalten, die zu grossen Büscheln gruppirt waren. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction, mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich in siedendem Ammoniak löst und in den für Schwefelcyansilber-Ammoniak so characteristischen Blättchen daraus wieder anschiesst. Die aus α- wie aus β-Diphenylguanidin durch Schwefelkohlenstoff erhaltenen Rhodanate waren in Bezug auf

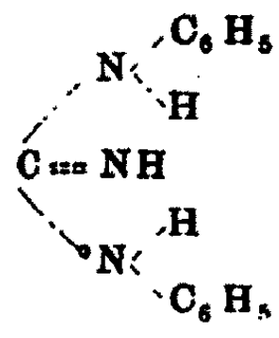
Löslichkeit, Krystallform u. s. w. nicht zu unterscheiden; sie schmolzen beide, am gleichen Thermometer, in demselben Moment bei 115°. Die aus den wässrigen Lösungen der Rhodanate durch Natron gefällten aus Alkohol umkrystallisirten Basen schmolzen beide bei 147°; sie wurden zur weiteren Identificirung in die Golddoppelsalze verwandelt. Beide zeigten die characteristischen Formen und Löslichkeitsverhältnisse, wie sie Hofmann von der Goldverbindung des β-Diphenylguanidins beschreibt. In dem Golddoppelsalz aus α-Diphenylguanidin wurden 35.74 pCt., in dem aus β-Diphenylguanidin 35.68 pCt. Gold gefunden. Die Formel $C_{13}H_{13}N_3 . HCl . AuCl_3$ verlangt 35.71 pCt. Au.

Zu demselben Resultate gelangten wir, als α- sowie β-Diphenylguanidin 2 Stunden lang mit reinem Schwefelkohlenstoff ohne Alkohol auf 100° erhitzt wurden. Die Versuchsröhren öffneten sich ohne Druck. Es hatten sich nur sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff gebildet. Der Röhreninhalt bestand in beiden Fällen aus zwei Schichten, von denen die obere bald krystallinisch erstarrte und sich als Rhodansalz des Diphenylguanidins erwies, während die untere wesentlich eine Lösung von Sulfocarbanilid in Schwefelkohlenstoff darstellte. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden die Rhodanate leicht rein erhalten. Schmelzpunkt sowohl der α- als der β-Verbindung: 115°.

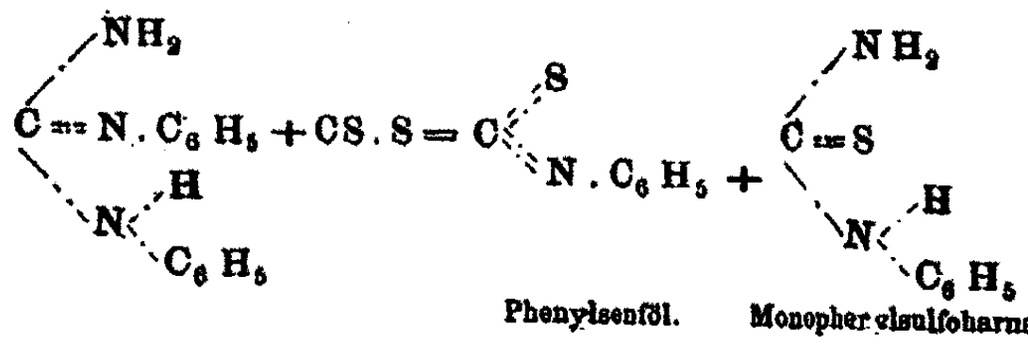
Die beiden aus den Salzen isolirten Basen schmolzen bei 147°.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess in beiden Fällen beim Verdunsten Sulfocarbanilid, dem unverhältnissmässig geringe Mengen von Phenylsenföl beigemengt waren. Das Sulfocarbanilid krystallisirte in den bekannten Formen. Der Schmelzpunkt desselben, ob aus α- oder β-Diphenylguanidin erhalten, lag bei 145°. Siedende Salzsäure zersetzte den diphenylirten Schwefelharnstoff in Phenylsenföl und Anilinchlorhydrat.

Die beiden Diphenylguanidine verhalten sich somit auch gegenüber dem Schwefelkohlenstoff bei Abwesenheit von Alkohol durchaus gleich, sie liefern als einzig wesentliche Produkte Schwefelcyanwasserstoff, resp. dessen Diphenylguanidinsalz, sowie Diphenylsulfoharnstoff. Das Entstehen dieser Verbindungen weist den beiden diphenylirten Guanidinen die Structur:

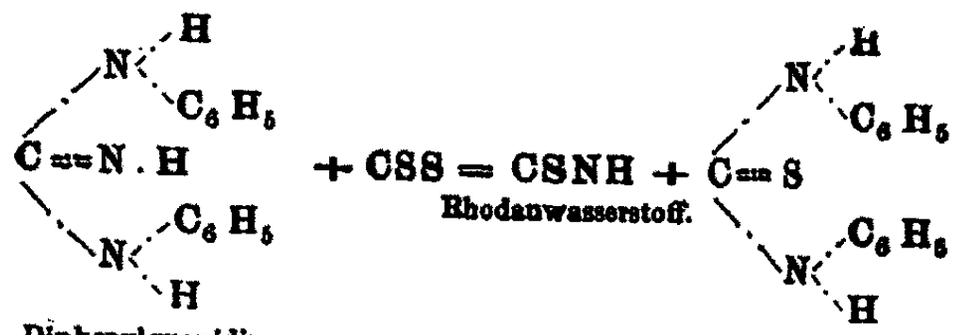


zu. Würde eines der Guanidine nach Formel II.[1]) zusammengesetzt sein, so hätte die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff liefern sollen:



Phenylsenföl. Monophenylsulfoharnstoff.

Allerdings ist *a priori* die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass eben entstehendes Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff sich bei den Versuchsbedingungen unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoff und Diphenylsulfoharnstoff umsetzen. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir es für nöthig gefunden, unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Diphenylguanidine statt hatte, Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff zusammen zu bringen. Beide Verbindungen wurden in Alkohol gelöst und zur Bindung des entstehenden Rhodanwasserstoffs der Flüssigkeit eine concentrirte Pottasche-Lösung zugesetzt. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss hatte keine Reaction stattgefunden, Eisenchlorid gab keine Rhodanreaction, Sulfocarbanilid war nicht nachzuweisen, Phenylsenföl und Monophenylsulfoharnstoff liessen sich leicht unverändert wieder gewinnen. Es sind also die von uns beobachteten Produkte der Schwefelkohlenstoff Diphenylguanidin Reaction nicht etwa als secundäre Umsetzungsprodukte von zunächst gebildetem Monophenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl zu betrachten. Beruht, wie schon Hofmann es hervorhob, die Schwefelkohlenstoff-Reaction auf einem Austausch von NH gegen S, so wäre das Verhalten beider Diphenylguanidine zu Schwefelkohlenstoff durch folgende Gleichung zu interpretiren:

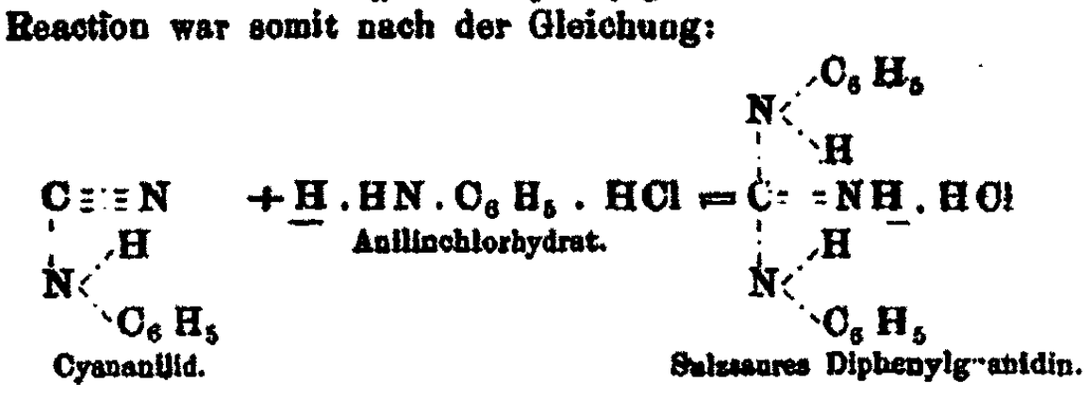


Diphenylguanidin. Rhodanwasserstoff. Sulfocarbanilid.

[1]) Siehe oben.

Diphenylguanidin aus Cyananilid und Anilinchlorhydat.

Die Basis wurde genau nach dem Verfahren von Cahours und Cloëz[1]) dargestellt. Das durch Einleiten von Chlorcyangas in eine durch Eis abgekühlte ätherische Anilinlösung und Verdunsten des Aethers erhaltene Cyananilid wurde einige Stunden in alkoholischer Lösung mit Anilinchlorhydrat gekocht, der beim Verdampfen bleibende Rückstand in salzsaurem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch Kali gefällt. Nach dem Wegkochen des Anilins durch Wasser wurde die abgeschiedene Basis aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt. Das so gewonnene Diphenylguanidin krystallisirte in denselben Formen, besass dieselben Löslichkeitsverhältnisse und genau denselben Schmelzpunkt (147°), wie das direct mit Chlorcyan und Anilin, sowie durch Entschwefelung des Sulfocarbanilids bei Gegenwart von Ammoniak erhaltene. Auch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes waren genau die für die Goldverbindung des Diphenylguanidins characteristischen. Die Reaction war somit nach der Gleichung:



verlaufen. Die von Forster[2]) beobachtete Diphenylguanidinbildung dürfte auf diese Reaction zurückzuführen sein.

Diphenylguanidin aus Monophenylsulfoharnstoff und Anilin.

Hofmann hat bereits gezeigt, dass beim Entschwefeln des Monophenylsulfoharnstoffs durch Bleioxyd sich Cyananilid bildet, welches mit dem aus Chlorcyan und Anilin entstehenden identisch ist. Einen neuen Beweis für diese Identität fanden wir im Verhalten des Entschwefelungsproduktes des Monophenylsulfoharnstoffs zu Anilinchlorhydrat. Der Versuch wurde wie im vorigen Falle ausgeführt. Die erhaltene Basis erwies sich identisch mit dem aus Chlorcyan und Anilin, Cyananilid und Anilin, Sulfocarbanilid und Ammoniak erhaltenen Diphenylguanidin. Der Schmelzpunkt lag bei genau 147°. Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation, Verhalten zu Goldchlorid u. s. w. waren genau wie beim gewöhnlichen Diphenylguanidin.

---

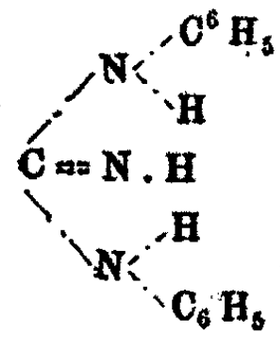
[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 90, S. 91.
[2]) Siehe oben.

Aus unsern Versuchen glauben wir folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

Die bisher als α- und β Diphenylguanidin unterschiedenen Basen sind identisch.

Es existirt bis jetzt nur ein Diphenylguanidin.

Dasselbe ist mit grösster Wahrscheinlichkeit als symmetrisches[1]) oder α-Diphenylguanidin zu betrachten, constituirt nach der Formel:



Zürich, Juni 1874.

---

272. A. W. Hofmann: Ueber Diphenylguanidin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCX; eingegangen am 8. Juli.)

Körper, welche diesen Namen verdienen, sind mir zu verschiedenen Zeiten durch die Hand gegangen. Im Jahre 1848 lieferte mir die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin eine Base, welche damals unter dem Namen Melanilin beschrieben wurde. Zwanzig Jahre später bin ich auf diese Arbeit gelegentlich einiger Versuche zurückgekommen, welche zum Zweck hatten, die Formel der von den HH. Merz und Weith unter dem Namen Tricarbohexanilid beschriebenen Verbindung festzustellen. Die Erkenntniss dass dieser Körper Triphenylguanidin sei, führte zu einer sehr allgemeinen, seit jener Zeit häufiger benutzten Methode der Darstellung der Guanidine, welche in der Entschwefelung von Sulfoharnstoffen in der Gegenwart von Aminen besteht, wobei der Schwefel durch das zweiwerthige Fragment des Ammoniaks HN ersetzt wird. Im Sinne dieser Auffassung musste sich durch Entschwefelung von Diphenylsulfoharnstoff in Gegenwart von Ammoniak ein Melanilin d. h. ein Diphenylguanidin erzeugen, und in der That wurde denn auch bei Ausführung des Versuchs eine Base von der erwarteten Zusammensetzung erhalten. Bei der Möglichkeit isomerer Diphenylguanidine war es indessen nöthig, den nach dem neuen Verfahren gewonnenen Körper mit dem durch die Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin gebildeten zu vergleichen. Obgleich ich mich seiner Zeit sehr eingehend mit dem Melanilin beschäftigt hatte, so fand

[1]) Da bis jetzt noch kein phenylirtes Guanidin als unsymmetrisch nachgewiesen worden ist, habe ich im hiesigen Laboratorium Versuche veranlasst, um die Constitution von Hofmann's *Carbotriphenyltriamin* aufzuklären. W. W.

sich doch nach so vielen Jahren kein Specimen der ursprünglich beobachteten Verbindung in meiner Sammlung mehr vor, und es musste daher die Base mit Hülfe von Chlorcyan von Neuem dargestellt werden. Leider habe ich besondere Notizen über diese Operation nicht aufgezeichnet. Bei sorgfältiger Vergleichung der nach beiden Methoden gewonnenen Körper zeigte sich, wie dies auch damals des Näheren erörtert wurde, eine sehr grosse Aehnlichkeit, die sich namentlich in dem Umstande kundgab, dass beide genau dieselben Abkömmlinge, dieselbe Dicyanverbindung, dasselbe Melanoximid, dieselbe Diphenylparabansäure lieferten. Für die Identität beider Körper schien ferner der Umstand zu sprechen, dass mir schon früher die Umbildung des Melanilins in Diphenylsulfoharnstoff gelungen war. Die beiden Basen zeigten gleichwohl in ihrem Gehabe eine bemerkenswerthe Verschiedenheit, zumal auch in ihrer Löslichkeit, besonders aber in ihren Schmelzpunkten. Während die aus Diphenylsulfoharnstoff gewonnene Base bei 147° schmolz, zeigte die mit Chlorcyan dargestellte constant den Schmelzpunkt 131°, und diese Differenz konnte trotz häufigen Umkrystallisirens der Basen und ihrer Nitrate nicht eliminirt werden. Angesichts dieser Versuchsergebnisse kam ich zu dem Schluss, dass hier eine fein zugespitzte Isomerie, keine Identität vorliege.

Bei Versuchen über diesen Gegenstand sind nun die HH. Weith und Schröder (siehe die vorhergehende Abhandl.) insofern zu einem andern Resultate gelangt, als sie auch mit Hülfe des Chlorcyans ein bei 147° schmelzendes Diphenylguanidin erhalten haben, welches sie natürlich mit dem durch Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak identificiren.

Ich habe, sobald ich in der letzten Sitzung der Gesellschaft von diesen Versuchen Kenntniss erhielt, die Darstellung des Diphenylguanidins mit Hülfe des Chlorcyans von Neuem ausgeführt und beeile mich zu constatiren, dass ich ebenfalls, und zwar alsbald ohne alle Schwierigkeit, die Base mit dem Schmelzpunkt von 147° erhalten habe. Das Ergebniss dieses Versuches bestätigt also in vollem Maasse die Angaben der HH. Weith und Schröder, dass sich dasselbe Diphenylguanidin nach den beiden von mir angegebenen Methoden: Behandlung des Anilins mit Chlorcyan und Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak erhalten lässt.

Allein es ist hiermit die Möglichkeit doch nicht ausgeschlossen, dass sich unter Umständen, welche noch näher zu präcisiren sind, in dem ersten Processe auch ein isomeres Diphenylguanidin von niederem Schmelzpunkt erzeugen könne. In meiner Sammlung fand ich noch eine kleine Probe des früher untersuchten Körpers mit der Aufschrift: Melanilin, Schmelzpunkt 131° vor. Die schöne silberglänzende Krystallmasse, welche sowohl als Base wie auch als Nitrat mehrfach umkrystallisirt worden war, hatte sich in den fünf Jahren nicht ver-

ändert. Sie zeigte genau den angegebenen Schmelzpunkt 131°. Die Base wurde nochmals als Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt blieb unverändert.

Man verwandelte sie in ein Platinsalz, welches nunmehr bei der Analyse 23.35 pCt. Platin gab (Diphenylguanidin verlangt 23.65 pCt.). Durch Schwefelwasserstoff aus dem Platinsalz wieder in Chlorhydrat verwandelt und aus diesem mit Alkali in Freiheit gesetzt und von Neuem aus Alkohol umkrystallisirt, hatte die Base auch jetzt ihren Schmelzpunkt unverändert erhalten.

Darf man aus diesen Beobachtungen auf die Existenz eines zweiten Diphenylguanidins schliessen, oder muss man annehmen, dass dem von mir untersuchten Präparate hartnäckig eine den Schmelzpunkt erniedrigende fremde Beimischung anhafte? Ich räume gerne ein, dass Zweifel an dem Auftreten eines zweiten Diphenylguanidins berechtigt sind, so lange es nicht gelungen ist, die Bedingungen wieder zu finden, unter denen sich dieser Körper mit Sicherheit erzeugen lässt. Einige in dieser Richtung unternommene Versuche, welche auch die Darstellung des den beiden Toluidinen entsprechenden Guanidins umfassen werden, da sie für diese Frage von Interesse sind, hoffe ich der Gesellschaft in einer der nächsten Sitzungen mitzutheilen.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen, die Berichtigung eines Irrthums anzureihen, die hier zweckmässig eine Stelle findet. Gelegentlich einiger Versuche über das Guanidin [1]) versuchte ich auch ein Diphenylguanidin durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin selbst darzustellen, ähnlich wie man zunächst aus dem Rosanilin und später aus dem Harnstoff Phenylderivate erhalten hat. In der That entwickelten sich beim Erwärmen von Guanidinchlorhydrat mit Anilin Ströme von Ammoniak und aus dem Rückstand liess sich durch Behandlung mit Wasser und Alkohol ein schön krystallisirter indifferenter Körper erhalten, den ich auf Grund einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung als ein isomeres diphenylirtes Guanidin, entstanden nach der Gleichung:

$$CH_5N_6 + 2C_6H_5H_2N = C(C_6H_5)_2H_3N_3 + 2H_3N$$

ansprach:

Ich bin auf diesen Körper bisher nicht zurückgekommen, weil eine Wiederholung der Versuche zu mehrfach abweichenden Ergebnissen geführt hat, welche erst gelegentlich der neuen Versuche über die Metaniline zum Abschluss gelangt sind. Zunächst fand ich, dass, was ich für ein indifferentes Diphenylguanidin gehalten hatte, nichts anders als Diphenylharnstoff war. Da die Moleculargewichte beider Sub-

[1]) Hofmann, diese Berichte I, S. 147.

stanzen nahezu dieselben sind (Diphenylguanidin 211, Diphenylharnstoff 212), so unterscheiden sich beide im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nur wenig.

	Diphenylguanidin.	Diphenylharnstoff.	Versuch.
Kohlenstoff	73.93	73.58	73.95
Wasserstoff	6.16	5.66	6.21.

Jedenfalls war also in diesem Falle ein Theil des Guanidinsalzes unter Wasseraufnahme und Ammoniakabspaltung in Harnstoff übergegangen, welcher sich alsdann durch das Anilin phenylirt hatte. Es ist bekannt, wie leicht sich die Guanidinverbindungen in Harnstoff verwandeln.

Uebrigens will ich noch bemerken, dass meine Versuche mit einem aus Chlorpicrin und Ammoniak gewonnenen Guanidinsalze angestellt wurden, welchem hartnäckig eine kleine Menge gelber klebriger Materie anhaftete. Als ich neuerdings den Versuch mit einem nach der neuen bequemen Methode des Hrn. Volhard dargestellten vollkommen trocknen Präparate wiederholte, wurde der Diphenylharnstoff nicht wieder erhalten.

Ad. Baeyer und Caro: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin und über Nitrosophenol.

Dieselben: Synthese von Anthrachinon-Abkömmlingen aus Benzol-Derivaten und Phtalsäure

werden im nächsten Hefte erscheinen.

Correspondenzen.

273. A. Henninger, aus Paris, 24. Juni 1874.

Die Sitzung der Academie vom 8. Juni bot nichts Chemisches dar.

Academie, Sitzung vom 15. Juni.

Die HH. P. A. Favre und F. Roche haben die neutralen und sauren kohlensauren Alkalien electrolysirt und gleichzeitig die bei der Electrolyse stattfindende Wärmetönung ermittelt.

CNa^2O^3 zerlegt sich in $\underbrace{CNaO^3}_{+} + \underbrace{Na}_{-}$, welches letztere das Wasser zersetzt und NaOH erzeugt.

Der Rest $2[CNaO^3]$ zerfällt nun sehr wahrscheinlich in $2CO^2 + Na^2O + O$; der Sauerstoff entwickelt sich, während $2CO^2$ und Na^2O unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich zu $2CNaHO^3$ verbinden.

$CNaHO^3$ zerfällt unter dem Einflusse des Wassers in $\underset{+}{CHO^3} + \underset{-}{Na}$, welches letztere das Wasser zerlegt und NaOH bildet.

Der Rest $2[CHO^3]$ zerfällt am positiven Pole in $2CO^2 + H^2O + O$.

Die Zersetzung des Natriumbicarbonats könnte der Gleichung $CNaHO^3 = \underset{+}{CNaO^3} + \underset{-}{H}$ gemäss verlaufen; in diesem Falle würde sich wohl am negativen Pole H entwickeln, aber am positiven Pole könnte nur O freiwerden, denn der Rest $CNaO^3$ würde daselbst wieder $CNaHO^3$ bilden, was nicht der Fall ist.

In dem zweiten Theile ihrer Abhandlung geben die HH. Favre und Roche die Resultate, welche sie bei dem thermischen Studium der Electrolyse erhalten haben. Neutrales kohlensaures Natrium entzieht bei der Electrolyse der Electricitätsquelle 50630 Cal. und das saure Salz 53835 Cal. für die Zerlegung von einem Aequivalent Salz. Ferner verschwinden in dem Voltameter für jedes Aequivalent Salz, welches zersetzt wird,

bei dem neutralen Salze	6772 Cal.,
bei dem sauren Salze	10415 Cal.

Diese Wärme wird zur allotropischen Veränderung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche in dem Voltameter frei werden, verwandt.

Hr. A. Basarow legt der Academie seine Abhandlung über die Fluoxyborsäure vor, deren ich schon in meiner letzten Correspondenz erwähnt habe.

Hr. Schloesing hat durch einen sehr sorgfältig ausgeführten Versuch die Absorption von Ammoniak durch die grünen Theile der Pflanzen bestätigt.

Hr. A. Gérardin hat den im Wasser des artesischen Brunnens von Grenelle und einer grossen Anzahl artesischer Brunnen der Umgegend von Paris aufgelösten Sauerstoff zu bestimmen gesucht und gefunden, dass das Wasser von Sauerstoff vollständig frei ist, wenn man es tief genug (4 Meter) unter der Oberfläche aufsammelt. Das Wasser dieser artesischen Brunnen, von denen einige nur 60 Meter, einer sogar nur 15 Meter Tiefe hat, enthält daher keine Spur Sauerstoff. Hr. Gérardin hat die Bestimmungen nach der Methode von Schützenberger mittelst Natriumhydrosulfit ausgeführt.

Hr. Engel bespricht einige Reactionen des Kreatins. Versetzt man eine Kreatinlösung mit wenig Silbernitrat und fügt alsdann tropfenweise Kalilauge hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag, der

sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst; nach kurzer Zeit verwandelt sich die Flüssigkeit in eine durchsichtige gelatinöse Masse, welche sich in der Kälte langsam, in der Hitze augenblicklich in Folge von Reduction schwärzt.

Fügt man andererseits Quecksilberchlorid zu einer Kreatinlösung und sodann Kali, so bildet sich nach einigen Augenblicken, besonders beim Schütteln ein weisser krystallinischer Niederschlag, der in überschüssigem Kali unlöslich ist und in der Kälte langsam, rasch in der Hitze durch Reduction schwarz wird. Fügt man umgekehrt eine Quecksilberchloridlösung zu einer mit Kali versetzten Kreatinlösung, so bildet sich der eben erwähnte weisse Niederschlag so lange Kreatin noch in Lösung ist und erst von diesem Momente an fällt gelbes Oxyd nieder.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Juni.

Hr. Cazeneuve berichtet über eine neue stickstoffhaltige Substanz des Organismus, welche er in Gemeinschaft mit den HH. Gautier und Daremberg in der Flüssigkeit von gewissen *Hydrops Ovarii* aufgefunden hat, und welche noch in dem Parenchyma der Lungen, der Leber und der Milz vorzukommen scheint. Ursprünglich ist die Substanz unlöslich und bildet in dem Kyste eine durchscheinende, dicke, durch Zellengewebe in kleinere Abtheilungen zerlegte Masse, die sich aber nach und nach schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, rasch bei 110° auflöst und aus der Lösung durch Alkohol ausgefällt werden kann; nach der Fällung hat sie ihre Löslichkeit in Wasser nicht verloren. Das Millon'sche Reagens färbt sie schön roth, ohne eine Fällung hervorzubringen. Die meisten Reagentien, welche die gewöhnlichen Albuminkörper ausfällen, sind hier ohne Einwirkung, und die neue Substanz giebt nur mit Tanninlösung einen Niederschlag. Die Elementaranalyse der durch Dialyse von Salzen befreiten Substanz ergab: C = 46.50; H = 6.75; N = 6.01.

Durch seine Zusammensetzung unterscheidet sich der Körper, dem der Name Colloïdin beigelegt wird, wesentlich von den Eiweissstoffen; er ist vielleicht ein Zwischenglied zwischen ihnen und ihren bekannten einfachen Zersetzungsprodukten.

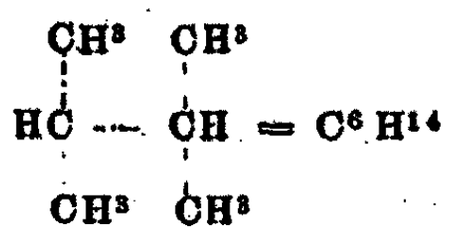
Die HH. Mathieu und Urbain haben angegeben, dass man durch vollständiges Entfernen der Kohlensäure mittelst der Quecksilberluftpumpe aus Albuminlösung, derselben ihre Coagulirbarkeit durch die Wärme entziehen kann. Hr. Gautier hat nun versucht, dasselbe Resultat dadurch zu erlangen, dass er einen Gasstrom während langer Zeit durch eine Albuminlösung streichen liess; es ist ihm jedoch nicht gelungen, ein uncoagulirbares Albumin zu erhalten. Dagegen hat er manchmal durch Eindampfen einer Albuminlösung im luftleeren Raume einen uncoagulirbaren Stoff bereiten können.

Hr. R. D. Silva hat nach langer Unterbrechung seine Unter-

suchungen über einige Diisopropylderivate wieder aufgenommen und theilt der Gesellschaft heute die ersten Resultate mit.

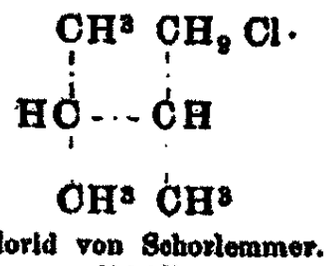
Behandelt man Diisopropyl $C^3H^7 \cdots C^3H^7$, welches noch geringe Spuren Jod enthält, im Sonnenlichte mit Chlor, so entstehen zwei Chloride $C_6H_{13}Cl$, von denen das eine bei 118° siedend, dasselbe ist, welches Hr. Silva schon früher bei der Einwirkung von Chlor auf vollständig jodfreien Kohlenwasserstoff erhalten, und das zweite, bei 124° siedend, mit dem von Hrn. Schorlemmer beschriebenen identisch ist.

Hr. Silva bemerkt, dass das Diisopropyl seiner symmetrischen Constitution wegen:



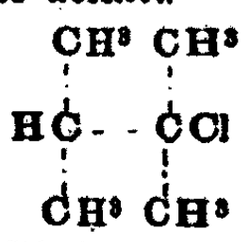
$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ HC & \cdots & CH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array} = C^6H^{14}$$

theoretisch nur zwei isomere Chloride von der Formel $C^6H^{13}Cl$ liefern kann und dass das Chlorid von Schorlemmer wahrscheinlich einem primären Alkohole entspricht, während das bei 118° siedende sich von einem tertiären Alkohole ableitet.



$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH_2Cl \\ | & & | \\ HC & \cdots & CH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array}$$

Chlorid von Schorlemmer. (124°)



$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ HC & - - & CCl \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array}$$

Chlorid von Silva. (118°)

Hr. Silva setzt diese Untersuchungen fort.

---

274. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 212: Heft 5.)

II. Comptes rendus.

(No. 22.)

III. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 12.)

IV. Gazetta chimica italiana.

(Fasc. V.)

Berg- und hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrg. 1874.

(Nr. 21—24.)

Berichtigungen:

No. 17. Seite 792 letzte Zeile (in der Anmerkung) lies: „Isobutylalkohols" statt: „Jodbutylalkohols."

- - 794 lies: „$C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\\CO_2\end{matrix}\right\}Pb.3H_2O$" statt: „$C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\}Pb.3H_2O$."
- - 795 lies: „Metabromsulfitoluol" statt: „Metabromtoluol."
- - 800, Zeile 8 von unten nach „Filter" ist einzuschalten:

„gesammelt, und mit verdünnter Essigsäure so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos ablief. Alsdann wurde er bei 110° getrocknet und gewogen.

„Die Gegenwart überschüssiger Essigsäure scheint eine wesentliche Bedingung für das Gelingen des Verfahrens zu sein. Denn ohne einen Ueberschuss derselben lässt sich der Niederschlag sehr schwer vollständig auswaschen, vielleicht weil sich bei der Fällung ein Doppelsalz aus chromsaurem Barium und chromsaurem Kalium bildet, welches durch überschüssige Essigsäure zersetzt wird. Dieser Vermuthung lag der Umstand zu Grunde, dass ein aus neutraler Lösung von salpetersaurem Barium mit chromsaurem Kalium gefällter Niederschlag, nachdem er mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief, beim weiteren Auswaschen mit verdünnter Essigsäure ein lebhaft gelb gefärbtes Filtrat lieferte.

„In der vom chromsauren Barium abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Strontium in der Weise bestimmt, dass ich mit überschüssigem Ammon und kohlensaurem Ammon versetzte, absitzen liess, und den Niederschlag von kohlensaurem Strontium abfiltrirte. Derselbe wurde getrocknet, in einen Porcellantiegel gebracht."

Nächste Sitzung: Montag, 13. Juli.