# *Berichte der deutschen chemischen Geselshaft*

## Tome 1

**1875**

# BERICHTE

## DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN




ACHTER JAHRGANG

1875

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



**ACHTER JAHRGANG**

**1875**

**Januar bis Juni**

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1957)

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

PRINTED IN
WEST GERMANY

Printed in Germany

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.

Verlagsnummer 5664

ANTON SCHRÖTTER
Ritter von Kristelli
geb. 26. Novbr. 1802
gest. 15. April 1875

## Sitzung vom 11. Januar 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**



Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Zusammenkunft schmerzliche Verluste erlitten habe durch den Tod dreier einheimischer Mitglieder, der HH. Theodor Goldschmidt, Dr. C. Filly und Dr. Rupstein, und zweier auswärtiger Mitglieder, der HH. Dr. F. W. Hasenclever in Aachen und Deus in Düsseldorf. Ueber Hrn. Theodor Goldschmidt, welcher als einer der Gründer und sehr regelmässiger Besucher der Gesellschaft der Mehrzahl der Anwesenden bekannt und befreundet gewesen sei, und noch in voller Frische an der letzten Sitzung Theil genommen habe, seien dem Vorstande bereits einige Nachrichten zugegangen, welche zu einem Nekrologe zusammengestellt werden würden. Auch von Hrn. F. W. Hasenclever, der als Generaldirector der chemischen Fabriken Rhenania bei Aachen in weitesten Kreisen bekannt und als einer der umsichtigsten und erfolgreichsten chemischen Industriellen unseres Vaterlandes allgemein geschätzt gewesen sei, und dessen Liebenswürdigkeit und werkthätige Hülfsbereitschaft ihm bei seinen zahlreichen Freunden ein dauerndes Andenken sichern werden, habe bereits Hr. Prof. Landolt in Aachen, ein genauer Freund des Verstorbenen, einen Nekrolog angemeldet. Er zweifle nicht daran, dass dem Vorstande auch über die anderen Geschiedenen von den Freunden derselben Mittheilungen gegeben werden.

Die Anwesenden, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren, erheben sich von ihren Sitzen.

Der Präsident theilt ferner mit, dass die HH. Baeyer, Griess, Ladenburg, Landolt und Schorlemmer, welche in der Generalversammlung vom 19. December zu auswärtigen Mitgliedern des Vorstandes erwählt worden seien, die Wahl mit Dank angenommen hätten.

Noch wird auf eine Reihe von Photographien aufmerksam gemacht, welche, die festliche Zusammenkunft der amerikanischen Chemiker zur Feier des 100. Geburtstages des Sauerstoffs betreffend, von Hrn. stud. Townsend Austen ausgestellt seien. Priestley habe

sich bekanntlich nach der Katastrophe von Birmingham nach Amerika zurückgezogen und in der kleinen Stadt Northumberland an dem Ufer des Susquehanna seine Tage beschlossen. Dort seien die transatlantischen Fachgenossen am 1. August des vorigen Jahres zusammengetreten und die Gesellschaft werde mit Interesse vernehmen, dass bei dieser Gelegenheit ein Comité zur Förderung des Liebig-Denkmals ernannt worden, welches bereits erhebliche Beiträge gesammelt habe. Die Photographien des Hrn. Austen geben das Wohnhaus, das Arbeitszimmer, die Apparate und endlich das Grab Priestley's. Dieselben bringen auch ein Porträt des unvergesslichen Forschers.

Endlich wird das Facsimile des grössten am Cap gefundenen Diamanten vorgelegt. Dieser Diamant führt den Namen The Stewart, wurde auf Waldeck's Plant am Vaal River gefunden und wiegt 288 Karat. Das Modell in Glas und sorgfältig nachgravirt, stellt den Diamanten dar, wie er gefunden wurde, und kann von dem Mineralienhändler James R. Gregory, Fitzroy Street, Fitzroy Sq. London bezogen werden.

Noch macht der Präsident eine Mittheilung, die für die Berichte eingesendeten Aufsätze betreffend. Der Vorstand blicke mit grosser Genugthuung auf die zahlreichen Beiträge, welche den Berichten im Laufe des letzten Jahres geworden seien. Die Zahl der Einsendungen betrage 515, gegen 420 im vorhergehenden Jahre. Die Seitenzahl 1802, gegen 1566 im Vorjahre. So erfreulich nun aber auch diese rasche Entfaltung der Berichte sei, so dürfe sich der Vorstand gleichwohl nicht verhehlen, dass der Umfang derselben nahe der Grenze sei, bis zu welcher die Mittel der Gesellschaft reichen. Unter diesen Umständen sehe sich der Vorstand zu seinem Leidwesen genöthigt, auf das ursprüngliche Maass hinzuweisen (vergl. die Rückseite des Titelblattes), welches für die Mittheilungen in Aussicht genommen war. Es versteht sich von selbst, dass hier ein gewisser Spielraum gegeben sein muss, allein der Vorstand glaube im Interesse der Gesellschaft zu handeln, wenn er die verehrten Mitarbeiter an den Berichten bittet, nach Kräften bemüht zu sein, durch knappe Fassung ihrer Mittheilungen die ursprünglich gesteckten Grenzen möglichst einzuhalten.

Gewählt wurden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Melms, Köpnickerstr. 132,
Otto Mertens, stud. chem., Sidonienstr. 25 I,
Dr. E. Lohse, Jägerstr. 46,
Charles A. Simpson (aus Boston), Universitätslaborat.,
Ruoff, Organ. Laborat. der Gewerbeacademie;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Bohuslaw Raymann,
Thomas Carnelley,
Thomas M. Morgan,
Ernst Bandrowsky,
Joh. Heinemann,
Aug. Bernthsen,
Carl Wachendorf,
} Laboratorium der Universität Bonn.

Dr. G. Kühnemann, Dresden,

Edward Kinch, Assistent am Royal College of Chemistry South Kensington London,

Richard S. Freswell, Honorary Secretary der Londoner photographischen Gesellschaft, 12 Wellington Street, Islington, London N.,

Franz Becker, Erlangen, Universitätslaboratorium,

Apollo Kurbatow,
Constantin Kalaschnikow,
Alexander Letny,
} Assistenten am technologischen Institut, St. Petersburg,

Ferdinand Kopfer, Owen's College, Manchester,

Dr. G. Schultz, Memel,

A. Forstreuter, Universitätslaborat. in Königsberg,

Joh. Weinmann, Assistent,
Julius Züblin,
Casimir Nieuhaus (aus Elberfeld),
Anton Plawsky (aus Dünaberg),
Hermann Brass,
Johann Barbieri,
Franz Hallmann,
Walter Egli,
Joseph Götte,
} Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnicums, Zürich,

M. v. Orlowsky,
Bruno Alander,
Alfred Schwarz,
v. Rechenberg,
Fischer,
} Chemisch-physikalisches Laboratorium von Hrn. Prof. Wiedemann in Leipzig,

A. Pabst,
Theagenes Akestorides,
} Laboratorium der Ecole de Médecine, Paris,

Prof. Dr. L. F. Nilson, Upsala,

M. Jung, Büchel 52, Aachen,

Leon Weinberg, Falkengasse 27, Zürich,

O. H. Krause, Adr. HH. Matthiesen & Wichers Sugar Refining Company, Jersey City. N. J. U. S. A.

A. Faulbaum, Rottleberode bei Rossla.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. II. Lieferg. 1. (Vom Herausg.)
Outerbridge, Alex.: *The Spectroscope in its application to mint assaying.* (Vom Verf.)
Polytechnisches Notizblatt. No. 25. Jahrg. 1875, No. 1.
*Journal of applied Chemistry.* (Vom Herausg. Hrn. Hallock mit dem Ersuchen um Austausch.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Archiv der Pharmacie. November.
Chemisches Centralblatt. No. 50, 51.
Deutsche Industriezeitung. No. 51, 52.
Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Mai.
Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen. Juli bis Oct.
Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen. Heft 1 u. 2 (1865—1870).
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 15.
*Archives des sciences phys. et nat. Genève.* No. 203 (Nov.).
*Moniteur scientifique Quesneville.* Dec.
*Revue scientifique.* No. 25, 26.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 12.
*Bulletin de la société industrielle de Rouen.* No. 2 (*Avril à Juin*)

Durch Kauf:

*Comptes rendus.* No. 23, *tables des t.* 76 *et* 77.

---

# Mittheilungen.

## 1. Eugen Demole: Reaction des Aethylenbromids auf verdünnten Alkohol in Gegenwart der essigsauren Glycoläther.

(Eingegangen am 29. December.)

In einer früheren Mittheilung (diese Ber. VII, No. 8) habe ich gezeigt, dass man bei Einwirkung gleicher Moleküle Aethylenbromid und Kaliumacetat in wässerigem Alkohol Glycol erhält, und zwar beinahe die Hälfte der dem angewandten Aethylenbromid entsprechenden Menge.

Ferner bemerke ich, dass sich dabei eine kleine Menge Glycolbromhydrin (oder Glycolbromacetin) bildet, welches der geringen Menge wegen der Beobachtung entgehen kann; ausserdem entsteht bisweilen ein wenig Diglycol, das wahrscheinlich aus der Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Glycol resultirt.

In der oben citirten Abhandlung habe ich ebenfalls gezeigt, dass man kein Glycol erhält, wenn man das Mengenverhältniss des Aethylenbromids zu demjenigen des Kaliumacetats vermindert. Um diese Reaction zu erklären, erinnere ich, dass ich die Entstehung von 2 Molek. Glycolbromacetin aus dem gebildeten Glycoldiacetin und dem übrigen Aethylenbromid vermuthet habe, nach der Gleichung:

$$C^2H^4Br^2 + C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 = 2C^2H^4\begin{cases}Br\\O.C^2H^3O\end{cases}$$

Das Bromacetin sollte sich unter dem Einfluss des Alkohols spalten in:

$$2C^2H^4\begin{cases}Br\\O.C^2H^3O\end{cases} + 2C^2H^5.OH = C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + C^2H^4\begin{cases}Br\\Br\end{cases}$$
$$+ 2C^2H^5O.C^2H^3O.$$

Wie ich nun gezeigt habe, findet diese Spaltung nicht statt und diese Hypothese muss somit verworfen werden. Nichtsdestoweniger steht es aber fest, dass gleiche Moleküle Aethylenbromid und Glycolmonacetin mit Alkohol gekocht Glycol, Aethylenbromid und ein wenig Glycolbromhydrin liefern.

Die Untersuchungen, die ich zur Erklärung der Reaction angestellt habe, sind zahlreich und vielleicht sind die Hypothesen, die mich dazu bewogen haben, noch zahlreicher, weshalb ich hier nur die allernothwendigsten davon mittheilen werde.

Das Endresultat bleibt sich gleich, ob man verdünnten oder ziemlich concentrirten Alkohol anwendet. Die Reaction zwischen dem Kaliumacetat und dem Aethylenbromid ist bei Anwendung von Alkohol von 91 pCt. nach 18 Stunden beendigt, während dieselbe mit 80 pCt. Alkohol länger dauert und mit absolutem Alkohl gar nicht stattfindet. Erhält man Aethylenbromid und Glycoldiacetin während 18 Stunden in der Siedehitze, so findet keine Reaction statt; das Diacetin (185 bis 188°), wenn es mit verdünntem Alkohol während 18 Stunden gekocht wird, geht vollständig in Monacetin (180—182°), Aethylacetat und Essigsäure über. Das bei 80° mit Bromwasserstoffsäure gesättigte Diacetin geht (in An- oder Abwesenheit von Alkohol) mit der grössten Leichtigkeit in Bromacetin über, wie dieses auch beim Monacetin stattfindet. Wird Bromacetin mit verdünntem Alkohol gekocht, so wird dasselbe in Aethylacetat und Brombydrin verwandelt, welch letzteres von wässerigem Alkohol nicht modificirt wird. Erhält man gleiche Moleküle Aethylenbromid und Kaliumacetat mit 80 pCt. Alkohol während 12 Stunden im Kochen, so erhält man Aethylenbromid und Monacetin.

Diese Versuche dienen zur Feststellung der Grundlage, auf welcher die Reaction beruht. Der letzte Versuch zeigt uns besonders deutlich die erste Phase derselben, nämlich die Umwandlung der Hälfte des Aethylenbromids in Monacetin. Wahrscheinlich verläuft die Bildung des Monacetins nach den folgenden Gleichungen:

$$1)\ 2C^2H^4Br^2 + 2C^2H^3KO^2 + H^2O = KBr + C^2H^4\begin{cases}Br\\O.C^2H^3O\end{cases}$$
$$+ C^2H^3KO^2 + H^2O + C^2H^4Br^2$$

$$2)\ C^2H^5KO^2 + C^2H^4\begin{cases}Br\\ O.C^2H^3O\end{cases} + C^2H^4Br^2 + H^2O = KBr$$
$$+ C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 + H^2O + C^2H^4Br^2$$

$$3)\ C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 + H^2O + C^2H^4Br^2 = C^2H^4O^2$$
$$+ C^2H^4\begin{cases}OH\\ O.C^2H^3O\end{cases} + C^2H^4Br^2.$$

Man sieht also, dass Wasser und nicht Alkohol das Diacetin in Monacetin umwandelt; aber gleichwohl bildet sich nebenbei immer auch eine kleine Menge Aethylacetat neben viel Essigsäure.

Da nun aber gleiche Moleküle Aethylenbromid und Monacetin mit einander in Reaction treten und da ferner die Menge des daraus resultirenden Glycols eben so gut dem Molekulargewicht des Aethylenbromids (188) als dem des Monacetins (104) entspricht, so ist es unmöglich, vorauszubestimmen, ob das Glycol aus dem Aethylenbromid oder aus dem Monacetin entstehe.

Diese Frage glaubte ich entscheiden zu können durch Vertretung des Radikals Aethylen des Aethylenbromids gegen das Amylen. Das Amylenbromid, mit Alkohol und Glycolmonacetin gekocht, giebt aber weder Anlass zur Bildung von Amylglycol noch von Aethylglycol; es entsteht viel Amylen neben wenig gut charakterisirten Verbindungen. Beinahe dieselben Erscheinungen bieten sich bei Anwendung des Aethylenbromids und des Amylendiacetins dar Bekanntlich erhielt Carius[1]) beim Erhitzen von Aethylenbromid und Wasser auf 150 bis 160°, Aldehyd und Bromwasserstoffsäure. Ich bin weit entfernt zu glauben, dass diese Reaction bei 80° mit Alkohol in offenem Gefäss vor sich gehen kann. Wenn sich diese Reaction auch nur auf das Tausendstel des angewandten Aethylenbromids erstreckte, so würde man mit Leichtigkeit die Bildung des Glycols erklären können.

Nehmen wir also eine äusserst kleine Menge gebildete Bromwasserstoffsäure an und sehen, was aus ihr wird. Dieselbe wird sogleich mit dem Monacetin (oder Diacetin) in Verbindung treten unter Bildung von Bromacetin.

Wie ich weiter oben gezeigt habe, wird das Bromacetin in Gegenwart von Alkohol in Bromhydrin und Aethylacetat übergeführt. Das Bromhydrin ist durch wässerigen Alkohol unzersetzbar; denn wie könnte ein Körper sich bilden unter Umständen, die denselben zerstören? Die Bromwasserstoffsäure führt das Glycol zu leicht in Bromhydrin über, als dass aus diesem Glycol und Bromwasserstoffsäure entstehen könnte. Wird es sich aber gleich bleiben, wenn die Bromwasserstoffsäure von einem anderen Körper energisch absorbirt

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXI, 172.

wird, und zwar in dem Maasse, wie sie gebildet wird? Gewiss nicht. Letzteres findet hier nun statt.

Wir haben eine äusserst kleine Menge Bromhydrin in Gegenwart einer grossen Menge Monacetin. Das Bromhydrin kann sich nun jetzt mit dem Wasser umsetzen unter Bildung von Glycol und Bromwasserstoffsäure, weil diese sogleich von einer neuen Quantität Monacetin absorbirt und dadurch in Bromacetin übergeführt wird. Das Bromacetin wird in Bromhydrin umgesetzt, so dass es einem andern Molekül Monacetin Bromwasserstoffsäure abgiebt, und dadurch von Neuem Glycol- und Bromacetinbildung veranlasst. So wird sich alles Monacetin durch eine äusserst geringe Menge HBr in Glycol überführen lassen. Das letzte Molekül Bromhydrin kann sich nicht mehr umsetzen, da dasselbe kein Monacetin mehr findet; dieses ist der Grund, warum wir es als solches unverändert finden.

Man sieht somit, dass die Bromwasserstoffsäure hier eine analoge Rolle spielt wie die Schwefelsäure bei der Aetherbildung[1]).

Um mich von dem Werthe dieser Hypothese zu überzeugen, habe ich zuerst Molekularsilber in Gegenwart verdünnten Alkohols während 18stündigem Kochen auf das Aethylenbromid einwirken lassen; eine ziemlich bedeutende Menge Aethylenbromid wurde angegriffen, und dafür fand ich eine entsprechende Menge Bromsilber. Nachher habe ich gleiche Moleküle Aethylenbromid und Monacetin mit verdünntem Alkohol und überschüssigem Silber erhitzt. Als Resultat dieser Einwirkung habe ich Aethylenbromid, ein wenig Bromhydrin und einer kleine Menge Glycol erhalten, während das Monacetin grösstentheils unverändert blieb. Dieser Versuch zeigt uns, dass, wenn das Silber die Bildung von Bromhydrin auch nicht vollständig verhindert hat, es dieselbe doch auf eine so bemerkenswerthe Weise eingehalten hat, um uns klar von der Rolle der Bromwasserstoffsäure, welche dieselbe bei Abwesenheit des Silbers spielt, zu überzeugen.

Ein zweiter Versuch bestand darin, äusserst wenig Aethylenbromid mit viel Monacetin und Alkohol zu kochen. Ich habe nach der Einwirkung Spuren Aethylenbromid, ein wenig Bromhydrin und viel reines Glycol ohne Monacetin gefunden.

---

[1]) Da diese Reaction nicht in Gegenwart von absolutem Alkohol vor sich geht, so ist es erlaubt anzunehmen, dass es wohl die BrH und nicht das $C^2H^5Br$ ist, welche sich bildet. Ich habe jedoch constatirt, dass man, bei längerem Erhitzen auf 100° in geschlossener Röhre von

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\O.C^2H^3O\end{cases} + C^2H^5Br + C^2H^5.OH,$$

Bromhydrin und ein wenig Glycol erhält. Diese Reaction verläuft viel besser mit $C^5H^{11}Br$. $\left(50\text{ Grm. } C^2H^4\begin{cases}OH\\O.C^2H^3O\end{cases}\right)$ und (60 Grm. $C^5H^{11}Br$) lieferten schliesslich 12—15 Grm. reines Glycol. —

Ferner habe ich in einem dritten Versuch ausserordentlich wenig Bromhydrin und viel Monacetin mit Alkohol zusammengebracht. Nach 18stündigem Kochen habe ich Bromhydrin und reines Glycol ohne Monacetin erhalten.

Diese Versuche erscheinen mir entscheidend genug, um nicht länger bei diesem Gegenstand zu verweilen.

Es kann nun aber jetzt die Frage aufgegestellt werden, warum durch Einwirkung beim Kochen von etwas mehr als 1 Molekül Aethylenbromid auf Alkohol und 2 Molekülen Kaliumacetat nur Monacetin und kein Glycol erhalten wird? Ich glaube, dass sich gewiss Glycol bilden würde, unter der Bedingung, dass sich die Reaction genügend verlängern könnte. Die Wirkung des Kaliumacetats auf das Aethylenbromid ist sehr langsam, oder vielmehr, dieselbe verlangt viel Zeit, um ganz beendigt zu sein. So lange sich nun noch ein wenig Kaliumacetat in der Flüssigkeit vorfindet, können die Reactionen, welche zur Bildung des Glycols beitragen, nicht beginnen. Ganz anders verhält es sich, wenn die Menge Aethylenbromid bedeutend ist im Verhältniss zu der kleinen, noch nicht zersetzten Menge des Kaliumacetats. Wenige Moleküle zweier Körper, die in einer grossen Flüssigkeitsmenge auf einander wirken sollen, können zu ihrer Begegnung einige Schwierigkeiten finden, während es ganz anders ist, wenn einer der beiden Körper sich in einem beträchtlichen Ueberschuss gegenüber dem andern vorfindet.

Die folgenden Versuche werden zeigen, was in dieser Beziehung stattfindet:

| Moleküle Aethylenbromid. | Moleküle Kaliumacetat. | Zeit. | Erhaltene Produkte. |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 20 Std. | Monacetin. |
| $1\frac{1}{6}$ | 2 | 20 - | - |
| $1\frac{1}{3}$ | 2 | 20 - | - |
| $1\frac{1}{2}$ | 2 | 20 - | - |
| $1\frac{2}{3}$ | 2 | 20 - | - |
| $1\frac{2}{3}$ | 2 | 43 - | Glycol. |
| $1\frac{5}{6}$ | 2 | 20 - | Glycol u. Monacetin. |
| 2 | 2 | 20 - | Glycol. |

Um das Glycol nach dieser Methode zu bereiten, kann man ein wenig mehr als 1 Molekül Aethylenbromid auf 2 Moleküle Kaliumacetat mit 91 pCt. Alkohol [1]) während 40—50 Stunden kochend rea-

[1]) In dem „Journal für prakt. Chemie No. 15 und 16, 1874" sind 2 oder 3 Artikel gegen die oben citirten Thatsachen erschienen. Ich halte es nicht mehr für nothwendig, darauf zu antworten, sondern erlaube mir nur Hrn. Zeller zu bemerken, dass ein Körper wie das Aethylenbromid, mit einem grossen Ueberschuss verdünnten Alkohols destillirt, von diesem vollständig übergeführt wird und zwar vor der Temperatur, bei welcher es allein überdestilliren würde. Genannter Chemiker destillirt 2—300 Grm. Aethylenbromid mit ungefähr 600 Grm. Alkohol

girer lassen oder, bei Anwendung gleicher Moleküle Aethylenbromid und Kaliumacetat, während 20 Stunden.

Genf, 21. December 1874.

---

## 2. Richard Godeffroy: Einige neue Salze und Reactionen des Caesiums und Rubidiums.

(Eingeg. am 30. December 1874; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 6 (VII. Jahrgang) dieser Berichte habe ich für Caesiumsalze als ein neues Reagens das Antimonchlorid angegeben, und für den Niederschlag, welcher beim Vermischen einer Caesiumsalzlösung mit Antimonchlorid entsteht, die Formel $Sb\,Cl_3\,Cs\,Cl$ aufgestellt; diese Formel ist, wie neuere Untersuchungen zeigen, eine irrige, und muss $Sb\,Cl_3 . 6\,Cs\,Cl$ lauten. Ich habe nämlich grössere Mengen dieser Verbindung dargestellt, und durch wiederholtes Reinigen und Umkrystallisiren erhielt ich grosse, tafelförmige Krystalle des Antimoncaesiumchlorides, welche nach mehrfach vorgenommener Analyse die neue Formel zeigten. Ebenso wie Antimonchlorid geben aber auch die Chloride einer grossen Zahl von Metallen mit Chlorcaesium krystallinische Niederschläge, welche alle in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind; so erhielt ich ein

| | | |
|---|---|---|
| Eisencaesiumchlorid | von der Formel | $Fe_2\,Cl_6\,6\,Cs\,Cl$. |
| Wismuthcaesiumchlorid | - - - | $Bi\,Cl_3\,6\,Cs\,Cl$. |
| Zinkcaesiumchlorid | - - - | $Zn\,Cl_2\,2\,Cs\,Cl$. |
| Cadmiumcaesiumchlorid | - - - | $Cd\,Cl_2\,2\,Cs\,Cl$. |
| Quecksilbercaesiumchlorid | - - - | $Hg\,Cl_2\,2\,Cs\,Cl$. |
| Kupfercaesiumchlorid | - - - | $Cu\,Cl_2\,2\,Cs\,Cl$. |
| Mangancaesiumchlorid | - - - | $Mn\,Cl_2\,2\,Cs\,Cl$. |
| Nickelcaesiumchlorid | - - - | $Ni\,Cl_2\,2\,Cs\,Cl$. |

Alle diese Niederschläge entstehen aber nur dann, wenn man die Chloride der entsprechenden Metalle in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung mit einer Lösung von Chlorcaesium in concentrirter Salzsäure versetzt. In verdünnter Salzsäure und in Wasser sind diese Doppelsalze ausserordentlich leicht löslich, krystallisiren aber beim Eindampfen der Lösung wieder heraus.

Auf mein Anrathen hat Hr. F. J. Zwick im hiesigen Laboratorium das Verhalten der übrigen Alkalimetalle und des Ammoniums in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass nur das Chlorrubidium mit einigen Chloriden der besprochenen Metalle Niederschläge giebt. In Untersuchung wurden gleich concentrirte Lösungen von

---

von 80 pCt., und wenn aller Alkohol überdestillirt ist, ist er erstaunt, kein Aethylenbromid mehr zu finden!

Chlorcaesium, Chlorrubidium, Chlorkalium, Chlornatrium. Chlorlithium und Chlorammonium in concentrirter Salzsäure gezogen und mit den gleich concentrirten Lösungen der Chloride verschiedener Metalle in concentrirter Salzsäure vermischt.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erzielt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimonchlorid | g. m. | Caesiumchlorid | einen weissen | Niederschl. |
| - | - | Rubidiumchlorid | keinen | - |
| - | - | Kaliumchlorid | - | - |
| - | - | Natriumchlorid | - | - |
| - | - | Lithiumchlorid | - | - |
| - | - | Ammoniumchlorid | - | - |
| Wismuthchlorid | - | Caesiumchlorid | einen weissen | - |
| - | - | Rubidiumchlorid | keinen | - |
| - | - | Kaliumchlorid | - | - |
| - | - | Natriumchlorid | - | - |
| - | - | Lithiumchlorid | | - |
| - | - | Ammoniumchlorid | - | - |
| Eisenchlorid | - | Caesiumchlorid | einen orangerothen | - |
| - | - | Rubidiumchlorid | keinen | - |
| - | - | Kaliumchlorid | - | - |
| - | - | Natriumchlorid | - | - |
| - | - | Lithiumchlorid | - | - |
| - | - | Ammoniumchlorid | - | - |
| Zinkchlorid | - | Caesiumchlorid | einen weissen | - |
| - | - | Rubidiumchlorid | keinen | - |
| - | - | Kaliumchlorid | - | - |
| - | - | Natriumchlorid | - | - |
| - | - | Lithiumchlorid | - | - |
| - | - | Ammoniumchlorid | - | - |

Dasselbe gilt auch vom Cadmiumchlorid und Quecksilberchlorid.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kupferchlorid | g. m. | Caesiumchlorid | einen rothen | Niederschl. |
| - | - | Rubidiumchlorid | - - | - |
| - | - | Kaliumchlorid | keinen | - |
| - | - | Natriumchlorid | - | - |
| - | - | Lithiumchlorid | - | - |
| - | - | Ammoniumchlorid | - | - |
| Manganchlorür | - | Caesiumchlorid | einen blassrosaroth. | - |
| - | - | Rubidiumchlorid | - - | - |
| - | - | Kaliumchlorid | keinen | - |
| - | - | Natriumchlorid | - | - |
| - | - | Ammoniumchlorid | einen rosafarbigen | - |
| Nickelchlorür | - | Caesiumchlorid | - gelben | - |
| - | - | Rubidiumchlorid | nur eine Trübung. | |
| - | - | Kaliumchlorid | keinen | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nickelchlorür | g. m. Natriumchlorid | keinen | Niederschl. |
| - | - Lithiumchlorid | - | - |
| - | - Ammoniumchlorid | - | - |

Der Vollständigkeit halber führe ich auch Platinchlorid und Zinnchlorid, diese schon bekannten Reagentien auf Alkalimetalle an.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Platinchlorid | g. m. Caesiumchlorid | einen gelben | Niederschlag. |
| - | - Rubidiumchlorid | - - | - |
| - | - Kaliumchlorid | - - | - |
| - | - Natriumchlorid | keinen | - |
| - | - Lithiumchlorid | - | - |
| - | - Ammoniumchlorid | einen gelben | - |
| Zinnchlorid | - Caesiumchlorid | einen weissen | - |
| - | - Rubidiumchlorid | - - | - |
| - | - Kaliumchlorid | keinen | - |
| - | - Natriumchlorid | - | - |
| - | - Lithiumchlorid | - | - |
| - | - Ammoniumchlorid | einen weissen | - |

Mit Ausnahme von Platinchlorid lassen sich alle diese angeführten Reagentien aber zu einer vollständigen Trennung der Caesiumsalze von den übrigen Alkalimetallen und vom Ammonium nicht benützen, da sie eben nur in stark sauren Lösungen entstehen und schon bei ganz geringer Verdünnung oder beim längeren Auswaschen (wie es die quantitative Analyse oder die Trennung erfordert) wieder verschwinden.

Durch Eindampfen der gemischten Lösungen von Rubidiumchlorid mit dem erwähnten Chlormetallen erhielt ich schön krystallisirende Rubidiumdoppelsalze, die denen des Caesiums vollkommen analog zusammengesetz sind, als:

| | | |
|---|---|---|
| Antimonrubidiumchlorid | $Sb\,Cl_3$ | $6\,Rb\,Cl$. |
| Wismuthrubidiumchlorid | $Bi\,Cl_3$ | $6\,Rb\,Cl$. |
| Eisenrubidiumchlorid | $Fe_2\,Cl_6$ | $6\,Rb\,Cl$. |
| Zinkrubidiumchlorid | $Zn\,Cl_2$ | $2\,Rb\,Cl$. |
| Cadmiumrubidiumchlorid | $Cd\,Cl_2$ | $2\,Rb\,Cl$. |
| Quecksilberrubidiumchlorid | $Hg\,Cl_2$ | $2\,Rb\,Cl$. |
| Kupferrubidiumchlorid | $Cu\,Cl_2$ | $2\,Rb\,Cl$. |
| Manganrubidiumchlorid | $Mn\,Cl_2$ | $2\,Rb\,Cl$. |
| Nickelrubidiumchlorid | $Ni\,Cl_2$ | $2\,Rb\,Cl$. |

Wien, Laboratorium des allg. österr. Apotheker-Vereins.

### 3. F. A. Falck: Ueber die Chlorbestimmung im Urin.

(Eingegangen am 30. Decbr 1874; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben wesentlich 2 Methoden, nach denen bisher das Chlor volumetrisch bestimmt wurde: die eine derselben von Liebig mit salpetersaurem Quecksilber, die fast nur für die Chlorbestimmung im Harn Anwendung gefunden, die andere von Mohr mit salpetersaurem Silber und der Bildung von chromsaurem Silber als Index, die sich einer ganz allgemeinen Anwendung erfreute und noch erfreut.

So gewiss nun nach diesen Methoden und besonders der letzteren bei correcter Ausführung gute Resulte gewonnen werden können, so schliessen doch beide einen Uebelstand in sich, der ihre Ausführung sehr erschwert, eventuell ihre Genauigkeit beeinträchtigt. Die Schärfe der Indices und damit der Resultate ist in beiden Fällen abhängig von der absoluten Neutralität der Lösungen, und jedem Fachgenossen ist es bekannt, wie unangenehm und schwierig die Herstellung derartiger Lösungen ist.

Es musste daher als einen für den Analytiker bedeutungsvollen Fortschritt gelten, eine Methode der Chorbestimmung zu finden, die von dem angedeuteten Uebelstand frei, d. h. in saurer Lösung ausführbar ist und deren Resultate gleichwohl den höchsten Ansprüchen genügen. Den Weg zu einer solchen gezeigt zu haben ist das Verdienst Volhard's, welcher im Journal für practische Chemie[1]) eine Methode beschreibt, wie er Silber in sauren Flüssigkeiten durch Rhodanammonium bestimmt habe, indem er durch Zugabe eines löslichen Eisenoxydsalzes die endliche Bildung von Rhodaneisen als Index gelten liess. Volhard bemerkt gleichzeitig, dass die Methode wahrscheinlich einer allgemeinen Anwendung zur volumetrischen Bestimmung des Chlors fähig sei. Merkwürdigerweise scheinen die Angaben Volhard's, soviel mir bekannt, zu keiner weiteren Ausarbeitung und Prüfung derselben Anlass gegeben zu haben. Bei der Bedeutung des Gegenstandes schien es mir kein fruchtloses Unternehmen den Versuch zu einer Lösung dieser Aufgabe zu machen und darf ich schon hier sagen, dass mir dies völlig gelungen und die Methode unter Einhaltung meiner unten zu machenden nähern Angaben ausnahmslos anwendbar ist.

Die Methode stützt sich, wie schon oben bemerkt, auf das von Volhard zuerst angegebene und von ihm zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers verwerthete Verhalten der löslichen Rhodansalze zu Silbersalzen in saurer Lösung und ferner darauf, dass Chlorsilber durch Rhodansalz nicht umgesetzt wird. Denn wenn man zu frisch gefälltem, gut ausgewaschenem und in Wasser aufgeschwämmtem

[1]) N. F. IX. S. 217—224.

Chlorsilber Eisenoxydsalzlösung zusetzt und dann einen Tropfen einer Rhodanammoniumlösung, so erhält man nicht die Bildung des weissen Rhodansilbers, sondern sofort die blutrothe Färbung des entstandenen Rhodaneisens.

Die nach dem Ausfällen des überschüssig zugesetzten Silbers als Rhodansilber bleibende rothe Färbung durch das gebildete Rhodaneisen ist der Index für die Vollendung der Analyse.

Will man nach dieser Methode den Chlorgehalt in Lösungen neutraler Chlormetalle bestimmen, so verfährt man folgendermaassen.

Zu der abgemessenen Menge der Lösung werden 5 CC. Eisenalaunlösung zugesetzt und soviel Salpetersäure bis die Flüssigkeit farblos ist. Jetzt wird durch einige Tropfen einer titrirten Rhodanammoniumlösung die Flüssigkeit roth gemacht und so lange titrirte Silberlösung zugesetzt, bis die rothe Färbung verschwunden ist. Es wird wieder Rhodanammoniumlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit einen Stich ins röthliche zeigt. Die Differenz der verbrauchten CC. Silber- und Rhodanammoniumlösung entspricht dem Chlorgehalt der Flüssigkeit.

In meiner Eigenschaft als Docent der Physiologie lag mir vorzugsweise die Verwerthbarkeit dieser Chlorbestimmung in thierischen Secreten und besonders im Harn am Herzen und seien mir hierüber noch einige Worte gestattet.

Um den Chlorgehalt des Urins maassanalytisch zu bestimmen wird man am besten folgenden Weg einschlagen.

10 CC. des filtrirten Urins werden nach Zusatz von chlorfreiem Salpeter und kohlensaurem Natron in einer Platinschale eingedampft, verascht, die weisse Salzmasse mit Hülfe von Wasser sorgfältig in ein Becherglas gespült und gelöst. Diese alkalische Flüssigkeit wird mit reiner Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von 5 CC. Eisenalaunlösung mit Hülfe von 1—2 Tropfen der titrirten Rhodanammoniumlösung blutroth gemacht. Jetzt wird von der titrirten Silberlösung so lange tropfenweise zugesetzt bis die rothe Färbung der Flüssigkeit eben verschwunden ist.

Die so verbrauchte Menge Silberlösung entspricht nicht ganz dem in der Flüssigkeit enthaltenen Chlor weil beim Veraschen mit Salpeter sich stets salpetrigsaure Salze bilden und die durch den Zusatz von Salpetersäure frei werdende salpetrige Säure die Endreaction stört. Man erhält nur einen annähernden Werth für den Chlorgehalt.

Jetzt werden wieder 10 CC. Urin verascht, die Lösung mit Salpetersäure stark sauer gemacht und gemäss der Annäherungsprobe mit einem Ueberschuss von Silberlösung versetzt, so dass alles vorhandene Chlor an Silber gebunden ist. Diese Mischung wird auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure erhitzt, abgekühlt, mit 5 CC. Eisenalaunlösung versetzt und von der

Rhodanammoniumlösung tropfenweise so lange zugesetzt, bis die rothe Färbung des gebildeten Rhodaneisens eben nicht mehr schwindet. Die Differenz zwischen den verbrauchten CC. Silber- und Rhodanammoniumlösung entspricht dann dem in dem Urin enthaltenen Chlor.

Hat man soviel Urin zur Verfügung, dass die Menge nur zu einer Bestimmung hinreicht; so wird die alkalische Harnaschenlösung mit Salpetersäure ganz schwach sauer gemacht und nun so lange Silberlösung zugesetzt, bis neben dem weissen Chlorsilber gelbes phosphorsaures Silber ausfällt. Das Chlor ist alsdann vollständig an Silber gebunden, die salpetrige Säure wird nach Zusatz von Salpetersäure durch Erhitzen verjagt und wie oben angegeben weiter verfahren.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes anderer thierischer Flüssigkeiten wird analog wie im Urin anzuführen sein.

Es bleibt mir noch übrig zu untersuchen, ob die Methode nicht auch auf unverasehten Urin anwendbar zu machen ist. Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich dahin zielende Versuche anstellen und eventuell darüber Mittheilung machen.

Zur Anwendung vorstehender Methode hat man folgende Lösungen nöthig:

Lösung von salpetersaurem Silber, von der am besten 1 CC. 10 Milgrm. Chlornatrium entspricht.

Lösung von Rhodanammonium, die auf die Silberlösung genau gestellt ist, d. h. von der 10 CC. hinreichend sind, um das in 10 CC. Silberlösung enthaltene Silber genau als Rhodansilber auszufällen.

Kalt gesättigte Lösung von chlorfreiem, krystallisirten Eisenalaun.

Analytische Belege für die Chlorbestimmung in der Harnaschenlösung:

| Gewichts-analytisch. | Mit Silber- und Rhodansalzlösung. | | | Nach Mohr. |
|---|---|---|---|---|
| | in der mit $NHO_3$ angesäuerten Aschelösung. | mit $NHO_3$ u. Verjagen der $N_2O_3$ in der Wärme. | erst Cl. an Ag gebunden, dann $N_2O_3$ verjagt. | |
| 0.1678 | 0.1640 | 0.1650 | 0.1680 | 0.1700 |
| 0.1680 | | 0.1651 | 0.1680 | |
| | | | 0.1680 | |
| 0.0802 | 0.0765 | 0.0775 | 0.0800 | — |
| 0.0801 | | | 0.0800 | |

Marburg, den 28. December 1874.

## 4. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

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

### 1) Ueber die Reduction des Parabromnitrobenzols mit Zinn und Salzsäure von Rudolph Fittig.

In einer früheren Mittheilung (dieser Ber. VII, 1175) habe ich angegeben, dass bei der Reduction des Parabromnitrobenzols neben dem octaëdrischen Bromanilin eine andere Base in geringerer Menge auftritt, welche in langen Nadeln krystallisirt. Diese Base bildet sich, wie ich seitdem gefunden habe, regelmässig als Nebenprodukt bei der Bereitung des Parabromanilins, aber sie tritt bald in grösserer, bald in geringerer Menge auf, ohne dass es mir bis jetzt möglich war, die Bedingungen festzustellen, die ihre Bildung begünstigen. Sie kann leicht von dem Bromanilin getrennt und rein dargestellt werden. Ihr salzsaures Salz wird schon durch Wasser zersetzt. Wenn man deshalb die letzten Mutterlaugen, aus welchen das octaëdrische Bromanilin auskrystallisirt ist, mit Salzsäure stark ansäuert und mit viel Wasser destillirt, so geht die neue Base vollständig mit den Wasserdämpfen über, während reines salzsaures Bromanilin zurückbleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist die Base rein. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in stark glänzenden, zolllangen, völlig farblosen, dünnen Prismen, die sich am Licht nicht färben und bei 69—69.°5 schmelzen. Ihr salzsaures Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in grossen, wohl ausgebildeten, durchsichtigen, violetten Krystallen, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die neue Base enthält Chlor und Brom. Ihre Analyse ergab

| | | |
|---|---|---|
| C | 34.41 | pCt., |
| H | 3.34 | - |
| Br | 37.67 | - |
| Cl | 16.72 | - |

Die Analyse des salzsauren Salzes 14.89 pCt. ClH.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die freie Base die Formel $C^6H^7BrClN$ oder (aber weniger gut) $C^6H^6BrClN$. Diese Formeln verlangen

| | $C^6H^7BrClN$ | $C^6H^6BrClN$ |
|---|---|---|
| C | 34.53 | 34.70 |
| H | 3.35 | 2.88 |
| Br | 38.37 | 38.56 |
| Cl | 17.03 | 17.11. |

Das salzsaure Salz $C^6H^7BrClN + HCl$ verlangt 14.90 pCt. Das Salz $C^6H^6BrClN + HCl$ 14.96 pCt. ClH.

Diese Base haben bereits Hübner und Alsberg (Ann. 156, 312) unter Händen gehabt und analysirt, aber da sie nur Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmten und die so erhaltenen Procentzahlen annähernd für die Formel $C^6 H^5 Br (NO^2) NH^2$ passen, glaubten sie, dass die Base ein Bromnitroamidobenzol sei und beschreiben sie unter dieser Ueberschrift, bemerken aber ausdrücklich, dass sie wegen Mangels an Material ihre Zahlen nur als Stütze für spätere Untersuchungen mittheilen.

Nach den ersten der beiden obigen Formeln ist die Base als ein Additionsprodukt von Bromanilin mit Chlor und Wasserstoff, nach der letzteren als ein Chlorbromanilin aufzufassen. Eine genaue Untersuchung wird in kurzer Zeit entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, und durch welchen chemischen Process bei der Reduction von chlorfreien Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure chlorhaltige Basen entstehen. Ich möchte hier nur noch bemerken, dass das Nebenprodukt, welches bei der Reduction des Orthobromnitrobenzols auftritt eine analoge Base zu sein scheint.

---

### 2) Ueber das aus dem Mesitylen entstehende Chinon von Rudolph Fittig.

Im vorigen Jahre habe ich der chemischen Section der Naturforscherversammlung eine kurze Mittheilung über ein durch Oxydation von Diamidomesitylen mit Chromsäure oder Eisenchlorid entstehendes Chinon gemacht, welches ich nach seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften für das Chinon des Mesitylens halten musste. Die geringe Ausbeute, welche man bei der obigen Reaction erhält, die Schwierigkeit, sich grosse Quantitäten von Mesitylen zu verschaffen und der Umstand, dass mehrere Analysen des so mühsam bereiteten Chinons nicht für die angenommene Formel passten, haben die Untersuchung länger, als ich wünschte, verzögert. Wenngleich auch heute noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden sind, und die Arbeit noch keineswegs abgeschlossen ist, so glaube ich doch mittheilen zu sollen, dass die Resultate, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Siepermann erhielt, mit Sicherheit ergeben haben, dass das Chinon nicht mehr in directer Beziehung zum Mesitylen steht. Eine Anzahl von Analysen der sehr sorgfältig gereinigten Verbindung ergab übereinstimmend für den Kohlenstoff zwischen 62.94 und 63.15 pCt. und für den Wasserstoff zwischen 5.56 und 5.72 pCt. Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C^8 H^8 O^3$, welche

| | |
|---|---|
| C | 63.15 |
| H | 5.26 |

verlangt, berechnen. Danach wäre das Chinon ein Oxyxylolchinon $C^6 H (CH^3)^2 (OH) O^2$. Durch das Vorhandensein der Hydroxyl-

gruppe findet das früher erwähnte merkwürdige Verhalten des Chinons gegen Basen seine Erklärung. Auch liefert das Chinon beim Erwärmen mit Chloracetyl direct eine gut krystallisirende, wenig gefärbte Acetylverbindung.

Durch schweflige Säure wird das Chinon leicht in die Hydroverbindung verwandelt. Diese krystallisirt aus wässriger schwefliger Säure in fast farblosen Blättchen oder Nadeln, ist in Wasser, Aether und Alkohol sehr leicht löslich und enthält Krystallwasser, welches aber schon im Exsiccator langsam entweicht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 118°. Die Analyse ergab Zahlen, die der Formel $C^6 H^{10} O^3 = C^6H(CH^3)^2(OH)^3$ entsprachen — (C 61.87 pCt., H 6.48 pCt.). Eisenchlorid regenerirt daraus wieder das Chinon. Mit Chloracetyl liefert sie sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche und daraus in schönen, farblosen, dicken Prismen krystallisirende Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei 99° liegt.

Die Resultate aller unserer Analysen führen zu der Schlussfolgerung, dass bei der Oxydation des Diamidomesitylens die eine Methylgruppe aus dem Benzolkern eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt und so aus dem Trimethylbenzol ein Derivat des Dimethylbenzols erhalten wird. Dieser Vorgang erscheint aber um so überraschender, wenn man bedenkt, dass er durch ein so schwaches Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid bewirkt wird. Wir gestehen gern, dass uns dieser Verlauf der Reaction wenig wahrscheinlich erschien, und dass wir gerade deshalb mit der Publication unserer Resultate zögerten, aber wir haben noch einen Versuch ausgeführt, der diese Annahme zu bestätigen scheint. Beim Erhitzen der Hydroverbindung mit Zinkstaub erhielten wir eine kleine Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, der beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure vollständig in eine feste Nitroverbindung überging, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 176° und alle übrigen Eigenschaften des Trinitrometaxylols besass. Leider haben wir diesen Versuch bis jetzt nur mit einer kleinen Menge ausführen und die Verbindung nicht analysiren können, zweifeln aber an ihrer Identität mit dem Trinitrometaxylol nicht.

---

### 3) Ueberführung des Allylens in Mesitylen von A. Schrohe.

Um die Bildung des Mesitylens aus dem Aceton zu erklären, habe ich in meiner ersten Abhandlung über das Mesitylen die Vermuthung ausgesprochen, dass das Aceton durch die Schwefelsäure zuerst in Allylen und Wasser gespalten und ersteres unter dem Einfluss der Schwefelsäure polymerisirt werde. Später hat Baeyer die bekannte Erklärung des Processes gegeben, welche auch mir wahr-

scheinlicher zu sein schien. Immerhin aber war es von Interesse zu wissen, ob das Allylen durch den Einfluss der Schwefelsäure in Mesitylen umgewandelt werden kann. Ich veranlasste deshalb Hrn. Schrohe einige Versuche darüber anzustellen und diese haben sofort das gewünschte Resultat ergeben. Ueber das Verhalten des Allylens zur Schwefelsäure liegen, so viel ich weiss, nur einige unklare Mittheilungen von Berthelot vor, aus denen so gut wie Nichts ersichtlich ist. Reines Allylen (aus Propylenbromür mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler bereitet und mittelst der Kupferverbindung gereinigt) wird von concentrirter Schwefelsäure in sehr grosser Menge unter Freiwerden von Wärme verschluckt und es entsteht eine braungelb gefärbte Flüssigkeit. Dadurch, dass man die Schwefelsäure in mehrere mit einander verbundene Kaliapparate vertheilt, lässt sich leicht und ohne Verlust eine mit dem Gas vollständig gesättigte Säure erhalten. Verdünnt man diese mit wenig Wasser und unterwirft sie darauf der Destillation, so beobachtet man den Geruch und alle sonstigen Erscheinungen, welche bei der Darstellung des Mesitylens aus Aceton auftreten und man erhält ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat, von welchen die obere nahezu reines Mesitylen ist; wenigstens wurde daraus durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure eine feste Nitroverbindung erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Trinitromesitylen war.

Die Polymerisirung des Allylens findet, wie weitere Versuche zeigten, nicht bei der Absorption desselben durch die Schwefelsäure, sondern erst bei der Destillation der dabei gebildeten Sulfosäure statt. Diese ist nicht Mesitylensulfosäure, sondern eine Allylensulfosäure, sehr wahrscheinlich $C^3 H^3 SO^3 H$. Sie liefert ein sehr leicht lösliches, gut krystallisirendes, durch Kochen mit Wasser nicht zersetzbares Baryumsalz, in welchem die Analyse einen Bariumgehalt von 36.24 pCt. ergab, während die Formel $(C^3 H^3 SO^3)^2 Ba$ 36.53 pCt., die Formel des mesitylensulfosauren Baryums aber nur 25.84 pCt. verlangt.

Diese Versuche sprechen natürlich in keiner Weise gegen die Richtigkeit der Bayer'schen Hypothese über die Mesitylenbildung, aber sie zeigen, wie ich glaube, dass der Process nicht nothwendig in der von Baeyer angenommenen Weise verlaufen muss. Dass in irgend einer Phase der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aceton die obige Sulfosäure gebildet werde, ist keineswegs unwahrscheinlich, dann aber wird bei der Destillation das Mesitylen aus dieser und nicht aus dem Aceton entstehen; dass ferner das Aceton nicht direct in Mesitylen übergeht, sondern bei dem Process intermediär Sulfosäuren auftreten, dürfte wohl unzweifelhaft sein. Die Frage, welche unsere weiteren Versuche zu entscheiden haben, ist nur die, ob in diesen Sulfosäuren schon die Polymerisirung der Gruppe $C^3 H^4$ stattgefunden habe, ob also der Baeyer'schen Hypothese gemäss erst aus dem

Aceton Mesitylen und aus diesem Mesitylensulfosäure gebildet werde, oder ob zunächst Sulfosäuren mit $C^9$ im Molekül entstehen, die bei ihrer Zersetzung, ähnlich wie die obige Allylensulfosäure, Mesitylen liefern.

---

### 4) Ueber die aus der Citraconsäure entstehende Crotonsäure von A. Prehn.

Durch Anlagerung von Salzsäure an die Ita-, Citra- und Mesaconsäure erhielt Swarts (*Ac. roy de Belg.* [2] 21) gechlorte Brenzweinsäuren, von denen die Citra- und Mesasäure beim Kochen mit Kalilauge in crotonsaures Kalium übergingen. Es ist Swarts nicht gelungen, diese Crotonsäure zu isoliren. „*Mais malgré tous mes efforts,*" sagt er, „*je ne suis pas parvenu à isoler ce dernier, qui m'echappait par sa grande volatilité.*" Diese Lücke in der schönen Arbeit von Swarts ist um so mehr zu bedauern, da sich möglicher Weise aus der Constitution der bei dieser Reaction auftretenden Crotonsäuren wichtige Rückschlüsse auf die Constitution der Citra- und Mesaconsäure machen lassen. Die Flüchtigkeit der Säure schien mir nicht gerade ein unüberwindliches Hinderniss für die Isolirung derselben zu sein und ich veranlasste deshalb Hrn. Prehn, die aus den beiden isomeren gechlorten Brenzweinsäuren entstehenden Crotonsäuren genauer zu studiren und unter sich sowohl, wie mit den bekannten drei Crotonsäuren zu vergleichen. Wie ich erwartet hatte, bot die Isolirung der Crotonsäure aus der Citraconsäure keine grosse Schwierigkeit. Es war nur nöthig, das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge zu übersättigen, einmal aufzukochen und dann die Flüssigkeit mit Schwefelsäure so lange unter Erneuerung des Wassers zu destilliren, als das Uebergehende noch sauer reagirte. Das so erhaltene Destillat gab nach der Neutralisation mit kohlensaurem Calcium beim Verdunsten zuerst ein in Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz, dann eine reichliche Menge eines leicht löslichen, in prächtigen, farblosen, zu Büscheln vereinigten, breiten Nadeln krystallisirenden Salzes von der Zusammensetzung des crotonsauren Calciums. Um aus diesem die Säure zu erhalten, braucht man es nur mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und auf 0° abzukühlen. Die Säure scheidet sich dann als eine völlig farblose Krystallmasse oft in sehr grossen, wohl ausgebildeten Prismen ab und kann durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Abpressen und einmalige Destillation leicht rein erhalten werden. Aus der Mutterlauge wird durch Schütteln mit Aether eine weitere, nicht unbeträchtliche Menge der Säure erhalten.

Die so gewonnene Säure, deren Analyse Zahlen gab, die genau für die Formel $C^4H^6O^2$ passten, hat ganz andere Eigenschaften als diejenigen, welche von den drei bekannten Crotonsäuren angegeben

sind. Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in farblosen, langen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 16° liegt. Die geschmolzene Säure erstarrt sofort wieder, wenn die Temperatur unter ihren Schmelzpunkt (auf etwa 14°) sinkt und hat keine Neigung, bei niederer Temperatur flüssig zu bleiben. Sie siedet bei 160°.5 (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Bei der Destillation geht, besonders wenn die Säure nicht ganz rein ist, ein kleiner Theil in eine feste amorphe Substanz über, welche im Destillationsgefäss zurückbleibt. In Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss löslich.

Ihr Silbersalz $C^4 H^5 O^2 Ag$ ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt bald in kleinen, compacten Krystallen.

Schmelzendes Kalihydrat zersetzt diese Säure unter Bildung von Propionsäure, die durch die Eigenschaften und die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen wurde. So verhält sich die Methacrylsäure von Frankland und Duppa, und wir halten es für möglich, dass die Säure aus der Citraconsäure mit dieser identisch ist, obwohl Frankland und Duppa die Methacrylsäure als ein bei 0° nicht erstarrendes Oel beschreiben. Um einen Vergleich zu ermöglichen, habe ich Hrn. L. Paul veranlasst, die Methacrylsäure in grösserer Menge darzustellen und eingehender zu untersuchen.

Es ist oben erwähnt worden, dass beim Verdunsten der Lösung des crotonsauren Calciums sich vor diesem ein anderes schwer lösliches Calciumsalz abscheidet. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man daraus eine flüssige, bei —20° nicht erstarrende Säure, die bei 232° constant siedet und in Wasser schwer löslich ist. Die Untersuchung dieser Säure ist noch nicht abgeschlossen. Ueber dieselbe, sowie über die aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure wird Hr. Prehn später berichten.

---

### 5) Ueber die Oxydationsprodukte des Terpins von Carl Hempel.

Von mehreren Chemikern, in neuester Zeit von Williams (diese Berichte VI, S. 1094), ist behauptet worden, dass bei der Oxydation des Terpentinöls weder Toluylsäure, noch Terephtalsäure gebildet werde, andere dagegen haben die Bildung beider Säuren beobachtet. Bei der Darstellung der Terebinsäure im hiesigen Laboratorium erhielt Hr. B. Mielck, ebenso wie gleichzeitig Schreder (Ann. 172, 100), immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Terephtalsäure und daneben auch Toluylsäure als Nebenprodukte. Nachdem in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten der leichte Uebergang des Terpentinöls in Cymol nachgewiesen worden ist, lag die Vermuthung nahe, dass die Toluylsäure und Terephtalsäure ihren Ursprung einem Gehalt des Terpentinöls an Cymol verdanken könnten und das reine

Terpentinöl diese Säuren nicht liefere. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, schien es mir wünschenswerth, das Verhalten des reinen Terpins gegen Oxydationsmittel zu kennen, denn es war anzunehmen, dass diese Verbindung, welche sich nur um die Elemente des Wassers vom Terpentinöl unterscheidet, dieselben Oxydationsprodukte bilden würde. Nach den Versuchen, welche Hr. Hempel auf meine Veranlassung ausführte, liefert das chemisch reine Terpin bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Terebinsäure, Tolnylsäure und Terephtalsäure. Alle drei Säuren wurden aus dem Produkte in reinem Zustande abgeschieden, an ihren charakteristischen Eigenschaften erkannt und analysirt. Da die Oxydation des Terpins in viel kürzerer Zeit erfolgt, als die des Cymols unter gleichen Verhältnissen, so ist nicht anzunehmen, dass sich zuerst Cymol daraus bilde und dieses weiter oxydirt werde.

Ganz anders verhält sich das Terpin gegen saures chromsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure. Erwärmt man es mit der nach den bekannten Verhältnissen bereiteten Mischung, so tritt bald eine stürmische Reaction ein, bei der, wenn ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden ist, sich ausser Kohlensäure und Wasser nur Essigsäure bildet. Bei unzureichender Menge von Chromsäure aber entsteht als intermediäres Oxydationsprodukt eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche beim Verdunsten ihrer Lösung als ein farbloser, dem Glycerin ähnlicher Syrup zurückbleibt, und welche mit Basen nur leicht lösliche Salze liefert. Hr. Hempel ist mit dem Studium dieser Säure noch beschäftigt. Nach den bis jetzt erhaltenen Resultaten scheint sie ihrer Zusammensetzung nach der Camphoronsäure nahe zu stehen.

---

### 6) Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols von A. Bantlin.

Durch gelindes Erwärmen mit wenig Salpetersäure von 1.37 spec Gewicht wird das früher (diese Berichte VII, 179) beschriebene Metanitrophenol leicht und vollständig in Dinitrophenol verwandelt. Das Produkt besteht aber aus wenigstens zwei isomeren Verbindungen, von denen die eine ($\gamma$) mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und durch Destillation des Rohproduktes mit Wasser leicht rein erhalten werden kann. Aus dem nicht flüchtigen Rückstande erhält man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine zweite Verbindung ($\delta$) in reinem Zustande. Manche Thatsachen, namentlich die Schwierigkeit, die Verbindung $\delta$ rein zu erhalten und von einem auch in der Kälte flüssig bleibenden Theil zu trennen, sprechen dafür, dass ausserdem noch eine dritte Verbindung entstanden ist, aber diese konnte bis jetzt nicht isolirt werden und es ist immerhin möglich, dass die beobachteten Erscheinungen auch von einer kleinen Menge einer

anderen Verunreinigung herrühren, die der Verbindung δ hartnäckig anhaftet.

Das γ-Dinitrophenol krystallisirt aus Wasser in feinen, hellgelben Nädelchen, die bei 104° schmelzen, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Das δ-Dinitrophenol krystallisirt, wenn es ganz rein ist, aus Wasser in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 141° liegt. Es hat grosse Neigung, sich aus seinen Lösungen in flüssigem Zustande abzuscheiden und trots seines hohen Schmelzpunktes lange in diesem Zustande zu beharren.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Metanitrophenol rasch und vollständig in ein Trinitrophenol, welches von der Pikrinsäure ganz verschieden ist. Die gleiche Verbindung entsteht sowohl aus dem γ-, wie aus dem δ-Dinitrophenol, wie auch aus den beim Umkrystallisiren des Letzteren erhaltenen unreinen Nebenprodukten bei gleicher Behandlung. Die Isopikrinsäure, wie wir diese Verbindung nennen wollen, krystallisirt aus Wasser oder besser noch aus Salpetersäure in hellgelben, glänzenden und durchsichtigen Prismen, die bei 174° schmelzen. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich und färbt, wie die Pikrinsäure die Haut intensiv gelb.

---

### 7) Ueber das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl von Ernst Büchner.

Der Güte des Hrn. Greiff verdanke ich eine grosse Menge eines flüssigen, bei der Anthracenbereitung gewonnenen Nebenproduktes. Als dasselbe fractionirt destillirt wurde, zeigte sich, dass es ein von Basen, Phenolen und Anthracen befreites Steinkohlentheeröl, also ein Gemenge der sämmtlichen, niedriger als das Anthracen siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers war. So genau das Steinkohlentheeröl in einzelnen Theilen untersucht ist, so wissen wir bis jetzt doch über die zwischen dem Trimethylbenzol und dem Naphtalin, also etwa zwischen 170 und 200° siedenden Theile und ebenso über die zwischen dem Naphtalin und Acenaphtan, also zwischen 220 und 270° siedenden Theil so gut wie Nichts. Auf meine Veranlassung hat Hr. Büchner die zwischen diesen Graden aufgefangenen Destillate einer sehr häufig wiederholten systematischen Fractionirung unterworfen. Aus den zwischen 170 und 200° aufgefangenen Theilen gelang es nicht, eine reine, gut characterisirte Verbindung zu gewinnen. Die Quantität der einzelnen, von 5 zu 5 Graden aufgefangenen Fractionen, die anfänglich sehr beträchtlich war, nahm bei jeder neuen Destillation ab und schliesslich blieben nur noch ganz geringe Mengen übrig. Fast das ganze Produkt war also in Kohlenwasserstoffe, welche unter 170° und in solche, welche über 200° sieden, zerlegt worden.

Zu demselben Resultate war ich schon vor mehreren Jahren bei der Destillation eines anderen Steinkohlentheeröls gekommen. Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass im Steinkohlentheer kein zwischen 170 und 200° siedender Kohlenwasserstoff in namhafter Menge vorhanden ist.

Ein günstigeres Resultat wurde bei der Fractionirung des zwischen 220 und 270° aufgefangenen Theils erhalten. Nachdem die Destillation von 5 zu 5 Graden oft wiederholt war, erstarrten sämmtliche zwischen 242 und 263° aufgefangenen Fractionen beim Abkühlen. Da durch fortgesetztes Destilliren ein constant siedendes Produkt nicht erhalten werden konnte, blieb nichts Anderes übrig, als die obigen Fractionen abzukühlen und dann abzupressen. So wurde eine weisse feste Krystallmasse erhalten, die bei Zimmertemperatur fest blieb, bei der Destillation vollständig zwischen 245 und 250° überdestillirte und in der Vorlage augenblicklich wieder erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der so erhaltene Kohlenwasserstoff bei 70—71° und besass alle Eigenschaften des Diphenyls. Das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheer ist leicht verständlich und schon von verschiedenen Chemikern vermuthet, aber seltsamer Weise bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche das Diphenyl begleiten und die Ursache sind, dass keine der verschiedenen Fractionen schon bei Zimmertemperatur erstarrt, gingen bei der Abscheidung des Diphenyls durch Abpressen verloren. Sie bedürfen einer neuen Untersuchung.

Tübingen, den 30. December 1874.

---

## 5. F. Reuter: Ueber Monoäthylendinaphtyldiamin.

(Eingegangen am 5. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Als ich vor längerer Zeit Aethylenbromid mit Naphtylamin in einem Glaskölbchen über freiem Feuer erhitzte, trat bald eine heftige Reaction ein. Nach dem Erkalten zeigten sich Krystalle von bromwasserstoffsaurem Naphtylamin und neben schwarzbraunen harzartigen Produkten war, meine Voraussetzung bestätigend, eine neue Base entstanden, das Monoäthylendinaphtyldiamin. Wegen der oben erwähnten, hartnäckig anhängenden, harzartigen Produkte war die Reindarstellung jener Base mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Ich suchte jetzt bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, fügte bei einem zweiten Versuche zu diesem Behufe als Lösungsmittel eine entsprechende Menge Benzol hinzu und fand nun Folgendes:

Setzt man nach der Gleichung:

$$4\,N\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{7}\\H\\H\end{matrix}\right. + C^{2}H^{4}Br^{2} = 2\,N\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{7}\\H\\H\end{matrix}\right. .\,2HBr + \begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^{7}\\H\end{matrix}\right.\\ \quad\;\; C^{2}H^{4}\\ N\left\langle\begin{matrix}H\\C^{10}H^{7}\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

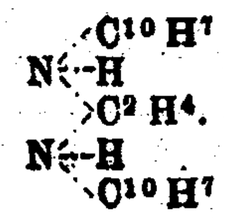
zu 100 Gr. Naphtylamin etwa 30 Gr. Aethylenbromid und 60 Gr. Benzol und erhitzt diese Körper in einer geräumigen Retorte mit verbundenem Rückflusskühler auf dem Sandbade gelinde bis zum gleichmässigen Sieden des Benzols, so tritt gewöhnlich schon nach Verlauf von einer halben Stunde die gewünschte Reaction ein. Die Retorte füllt sich nach und nach mit langen durchsichtigen Krystallen von bromwasserstoffsaurem Naphtylamin und am Boden derselben erhärtet schliesslich die entstandene Base zu einem wachsgelben Kuchen. Nach etwa zwei (bis 2½) Stunden ist der Process in der Regel beendet. Nach dem Abdestilliren des Benzols übergiesst man den Inhalt der Retorte mit heissem Wasser und entfernt auf diesem Wege das in Wasser leicht lösliche bromwasserstoffsaure Naphtylamin. Die zurückbleibende Base wird behufs Reindarstellung in absolutem Alkohol gelöst und in ihr salzsaure Salz umgewandelt. Letzteres wäscht man mit gewöhnlichem Alkohol und übergiesst es nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier, dem Trocknen und Zerreiben, mit Ammoniak. Ein vierundzwanzigstündiges Stehenlassen genügt zur Abscheidung der jetzt ganz weissen, amorphen Base. Man hat dieselbe nach abermaligem Filtriren, Auswaschen und Pressen nur noch aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Sie ist alsdann nach dem schliesslichen Trocknen bei 110° vollkommen rein zur Elementaranalyse und zeigt den Schmelzpunkt 127°. In diesem Zustande der Reinheit ist sie ganz farb-, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in gewöhnlichem, leichter löslich in absolutem Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Aus anderen Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Amylalkohol scheiden sich höchst selten schöne Krystalle aus. Die Elementaranalyse des auf die angegebene Weise dargestellten Körpers gab folgendes Resultat:

0.2800 Gr. trockener Substanz lieferten:

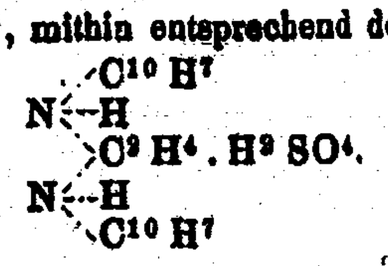
an Kohlensäure 0.8677 Gr. = 0.236645 C = 84.51 pCt.,
„ Wasser 0.1642 Gr. = 0.018244 H = 6.52 pCt.

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $N^{2}$ | 28 | 8.97 | — |
| $C^{22}$ | 264 | 84.62 | 84.51 |
| $H^{20}$ | 20 | 6.41 | 6.52 |

übereinstimmend mit der in der oben aufgestellten Gleichung angenommenen rationellen Formel:



Das Monoäthylendinaphtyldiamin bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Eins der unlöslichsten Salze dieser Base ist das schwefelsaure Salz. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der bezeichneten Base, wenn man dieser tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zusetzt, momentan in kleinen, mikroskopischen Krystallen mit ausgezeichnetem Silberglanz. 0.3033 Gr. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.1715 $BaSO^4$ = 0.07061803 $SO^4$ = 23.25 pCt. $SO^4$. Berechnet: 23.41 $SO^4$, mithin entsprechend der Formel:

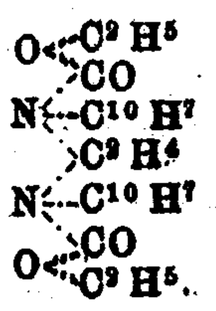


Die in der beschriebenen Base vorhandenen beiden disponibelen Wasserstoffatome liessen die Möglichkeit, andere Radikale zu substituiren, im Voraus erwarten. Ich liess auf reines Monoäthylendinaphtyldiamin Chlorkohlensäureäther einwirken und erhielt Monoäthylendinaphtyldiaminurethan, einen bei 156° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Körper. Von diesen gaben 0.2995 Gr. trockene Substanz an:

Kohlensäure 0.8129 = 0.2217 C = 74.02 pCt.,
Wasser 0.1746 = 0.0194 H = 6.47 pCt.

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $N^2$ | 28 | 6.14 | — |
| $C^{36}$ | 336 | 73.68 | 74.02 |
| $H^{28}$ | 28 | 6.14 | 6.47 |
| $O^4$ | 64 | 14.04 | — |

entsprechend der Formel:



Eine ausführlichere Beschreibung aller übrigen aus dem Monoäthylendinaphtyldiamin von mir dargestellten Körper darf ich mir vorbehalten.

Hannover, Laboratorium der polytechnischen Schule, den 4. Januar 1875.

## 6. E. Baumann: Ueber die Bildung des Schwefelharnstoffs aus Cyanamid und über die Verbindung desselben mit Chlorsilber.

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg i. E.)

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

E. Mulder und Roorda Smit[1]) machten kürzlich die Mittheilung, dass es Ihnen nicht gelungen sei, Schwefelharnstoff aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff nach der von mir angegebenen Methode[2]) zu erhalten; da es danach schien, dass besondere Bedingungen für das Gelingen der Reaction nothwendig seien, die mir seiner Zeit als vollkommen glatt erschienen war, sah ich mich veranlasst, diese Versuche zu wiederholen und jene Bedingungen für die Addition des Schwefelwasserstoffs zu Cyanamid zu ermitteln.

Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von ganz reinem Cyanamid in wasserfreiem Aether, so bleibt die Lösung zunächst klar; lässt man dieselbe, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist — längeres Durchleiten von Schwefelwasserstoff ist überflüssig — bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich in den ersten Stunden kein Schwefelharnstoff ab, nach 1—2 Tagen beginnt die Ausscheidung, aber stets, indem die Flüssigkeit gleichzeitig schwach gelb gefärbt wird, und vermehrt sich dann bei längerem Stehen bis fast aller in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoff verbraucht ist. Bei diesem wie bei den folgenden Versuchen wurde der abgeschiedene Körper als Schwefelharnstoff erkannt: durch sein Verhalten gegen Silberlösung und Ammoniak, durch die Rhodanreaction, die er nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt gab, und die Bestimmung des Schmelzpunktes. Der aus der ätherischen Lösung von Cyanamid und Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelharnstoff war stets frei von Rhodanverbindungen.

Leitet man über trockenes geschmolzenes Cyanamid einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff und behandelt dasselbe nach einiger Zeit mit Aether, so bleibt ein grösserer oder kleinerer Theil ungelöst; dieser ist Schwefelharnstoff, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird.

Fügte man zu der ätherischen Lösung von Cyanamid eine Spur einer Säure zu und sättigte diese Lösung mit Schwefelwasserstoff, so setzte dieselbe nach 3tägigem Stehen noch keinen Schwefelharnstoff ab. Gab man dagegen zu der Cyanamidlösung eine Spur von Ammoniak, so erfolgte schon während des Durchleitens des Schwefelwasserstoffs Abscheidung von Schwefelharnstoff, die sich beim Stehen reichlich vermehrte. Somit ist für die Addition von Schwefelwasser-

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 1684.
[2]) Diese Berichte VI, S. 1875.

stoff zu Cyanamid die Gegenwart einer geringen Menge Ammoniak von derselben Bedeutung, wie die Gegenwart gewisser Säuren für die Aufnahme der Elemente des Wassers bei der Bildung von Harnstoff aus Cyanamid.

E. Mulder und Roorda Smit hatten ihr Cyanamid aus Bromcyan dargestellt; das zu diesen, wie meinen früheren Versuchen verwendete Präparat war aus Chlorcyan gewonnen, der Versuch zeigte indessen, dass beide Präparate sich ganz gleich gegen Schwefelwasserstoff verhalten.

Bei den mitgetheilten Versuchen war das Cyanamid stets nur zum Theil und langsam in Schwefelharnstoff umgewandelt worden. Diese Umwandlung gelingt aber leicht und vollständig, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung des Cyanamids mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium vermischt und 1 Tag stehen lässt; die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet dabei vollständig. Verdunstet man Letztere im Wasserbade zur Trockene, löst in Wasser, filtrirt und verdunstet wieder, so erhält man die dem verwendeten Cyanamid entsprechende Menge von Schwefelharnstoff. Dicyandiamid hat sich dabei nicht gebildet. Die Lösung dieses Schwefelharnstoffs gab eine geringe Rhodanreaction, welche ohne Zweifel von einer unbedeutenden Verunreinigung des Cyanamids durch eine Cyanverbindung, vermuthlich Cyanammonium, herrührte. Schwefelharnstoff geht auch bei längerem Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im Wasserbade nicht in Rhodanammonium über.

Ganz ebenso wie das reine Cyanamid verhalten sich natürlich die Metallverbindungen desselben gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, indem zunächst Cyanamid regenerirt wird, auf das dann die weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs stattfindet. Zersetzt man trockenes Cyanamidsilber unter Aether und lässt die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung einige Tage stehen, so lässt sich in derselben sehr deutlich Schwefelharnstoff nachweisen. Versetzt man Cyanamidsilber mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium und verdunstet nach eintägigem Stehen, so erhält man eine dem verwendeten Cyanamidsilber äquivalente Menge von Schwefelharnstoff.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eines interessanten Verhaltens des Schwefelwasserstoffs gegen trockenes Cyanamidsilber Erwähnung thun, das zugleich einen schönen Versuch für die Demonstration der Affinität des Schwefelwasserstoffs zum Silber abgiebt. Leitet man Schwefelwasserstoff auf trockenes Cyanamidsilber in einer Reagirröhre, so schwärzt sich dasselbe momentan an der Oberfläche; die dabei entwickelte Wärme ist so stark, dass der Rest des Cyanamidsilbers sich unter Feuererscheinung und schwacher Verpuffung zersetzt.

Der Schwefelharnstoff ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit,

womit er mit Metallsalzen Doppelverbindungen giebt; einige derselben sind von Reynolds beschrieben worden; neben anderen erwähnte Volhard[1]) vor einiger Zeit einer Verbindung von Chlorsilber mit Schwefelharnstoff; Volhard machte die Beobachtung, dass Chlorsilber sich in mit Salzsäure angesäuerter Schwefelharnstofflösung auflöste; nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in feinen Krystallnadeln ab. Dieselbe besitzt einige bemerkenswerthe Eigenschaften, die der Mittheilung werth sein dürften.

Versetzt man mässig verdünnte Schwelharnstofflösung mit Silbernitrat, so entsteht eine augenblicklich wieder verschwindende Trübung, fügt man dann zu der klaren Lösung überschüssige Salzsäure, so entsteht keine Fällung von Chlorsilber, sondern beim Stehen derselben scheiden sich die Krystallnadeln der Doppelverbindung ab. Dieselben sind frei von Krystallwasser; in heisser Salzsäure lösen sie sich ziemlich leicht auf, und diese Lösung kann gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei Abwesenheit freier Salzsäure zersetzen sie sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelsilber. Trocken lässt sich die Verbindung bis 175° erhitzen, wobei sie zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt, beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Schwefelsilber. Durch starke Salpetersäure wird sie zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber.

Bestimmungen des Chlorsilbers ergaben 48.3 und 48.0 pCt. Die Verbindung $(CSN_2H_4)^2 + AgCl$ verlangt 48.5 pCt. Ag Cl. Diese Zusammensetzung kommt auch der Verbindung zu und wird durch folgende Reactionen erwiesen. Uebergiesst man eine abgewogene Menge derselben mit Ammoniak und erwärmt, so wird alles Silber in Verbindung mit einem äquivalenten Theil Schwefel ($\frac{1}{4}$) des Schwefelharnstoffs abgeschieden; das Filtrat davon giebt mit ammoniakalischer Silberlösung den Rest des Schwefels als Schwefelsilber ab, und in dem Filtrat von diesem Niederschlage kann nach dem Verdunsten Dicyandiamidin nachgewiesen werden, das durch Einwirkung der Säure auf das bei der Entschwefelung gebildete Dicyandiamid entstanden war.

Bekanntlich lösen auch Rhodanalkalien Chlorsilber auf unter Bildung von Doppelsalzen; dieselben sind gleichfalls löslich in Salzsäure und mit Rhodankalium versetzte Silberlösungen geben auf Zusatz von Salzsäure keine Niederschläge von Chlorsilber.

---

[1]) Journ. pr. Ch. N. F. 9, 14.

## 7. Victor Meyer: Bemerkungen zu Geuther's Abhandlung: „Zur Kenntniss des Nitroäthans"[1].

(Eingegangen am 8. Januar 1875.)

Durch die Versuche von Freibisch wissen wir, dass das Nitromethan sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in Kohlenoxyd und Hydroxylamin spaltet. Diese merkwürdige, aber keineswegs unverständliche Reaction ist, wie sich leicht zeigen lässt, als eine Aufnahme von Wasser zu betrachten[2]:

$$\underset{\text{(Nitromethan.)}}{CH_3NO_2} + H_2O = \underset{\text{(Hydroxylamin.)}}{NH_3O} + \underset{\text{(Ameisensäure.)}}{CO_2H_2}$$

Die entstehende Ameisensäure tritt natürlich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure als Kohlenoxyd auf. Zu dieser Auffassung der Reaction führt die analoge Zersetzung des Nitroäthans, das, wie ich fand, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (neben sehr geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Sulfosäure) reichlich Essigsäure liefert[3] — die durch Analyse des Silbersalzes identificirt ist — während die gleichzeitige Entstehung des Hydroxylamins sich durch das in grossen, glänzenden Spiessen krystallisirende Sulfat und dessen sehr charakteristische Reactionen mit Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen leicht nachweisen lässt.

Der Mechanismus dieser interessanten Umsetzungen wird durch die folgende Formel leicht verständlich gemacht:

$$\underset{\text{(Nitroäthan.)}}{CH_3\,C\overset{O}{\overline{H_2 \cdots NO}}+H|OH} = \underset{\text{(Hydroxylamin.)}}{H_2NOH} + \underset{\text{(Essigsäure.)}}{CH_3\,COOH}$$

Die analoge Reaction führt beim Nitromethan natürlich zu Ameisensäure, resp. Kohlenoxyd, und Hydroxylamin.

Geuther hat (a. a. O.) diesen Versuch in etwas anderer Form angestellt; anstatt Schwefelsäure wandte er phosphorige Säure an, und erreichte so dasselbe, nur verwandelte er zugleich das gebildete Hydroxylamin in Ammoniak.

Nitroäthan lieferte ihm daher, wie zu erwarten, Ammoniak und Essigsäure.

Diese Beobachtung veranlasst Geuther auffallenderweise, die üblichen Formeln der nitrirten Fettkohlenwasserstoffe zu verwerfen und für Nitroäthan und Nitromethan folgende Formeln aufzustellen.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1620.

[2]) Auch Geuther (l. c. 1621) betrachtet diese Reaction als auf Wasseraufnahme beruhend.

[3]) Diese Berichte VII, 1171.

$H\cdots CO\cdots N^{O}_{H_2}$ und $CH_3\cdots CO\cdots N^{O}_{H_2}$

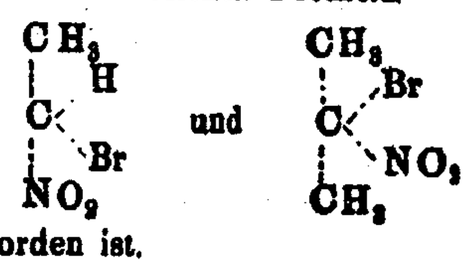
(Nitromethan = Formamidoxyd.) (Nitroäthan = Acetamidoxyd.)

Versucht man, sich zwischen den gebräuchlichen und den von Geuther vorgeschlagenen Formeln zu entscheiden, so wird man sich der Erwägung nicht verschliessen dürfen, dass die üblichen Formeln alle über die nitrirten Fettkörper bekannten Thatsachen in einfacher Weise interpretiren, während die Formeln Geuther's nur die eine, eben besprochene Reaction der Nitrokörper berücksichtigen, dagegen mit fast allen andern nicht im Einklange stehen. Als Beleg für diese Behauptung diene Folgendes:

1) Die Entstehung des Nitroäthans und seiner Homologen aus Silbernitrit und den Alkoholjodorüren, welche in den gewöhnlichen Formeln den einfachsten Ausdruck findet, ist nach Geuther's Formeln, ohne Annahme intramolekularer Atomumlagerungen, nicht verständlich.

2) Die Formeln Geuther's lassen die Existenz der secundären und tertiären Nitrokörper nicht verstehen, wenn man nicht diesen, doch in genau derselben Weise entstehenden Körpern eine von der des Nitroäthans total abweichende Constitution beilegen will. Wie nun Geuther die Thatsache erklären will, dass das Nitromethan 3, das (primäre) Nitro-Aethan, -Propan, -Butan 2, das secundäre Nitropropan 1 und das tertiäre Nitrobutan gar kein Bromatom eintreten lassen — was sich doch mit Hilfe der üblichen Formeln hat voraussagen lassen — ist mir nicht verständlich.

3) Nach Geuther hängt in den gebromten Nitrofettkörpern das Brom am Stickstoff der Gruppe $N^{H_2}_{O}$ Demnach enthielte das einfach gebromte Nitroäthan die Gruppe $N^{H}_{O}Br$, und diese müsste dann auch — da eine analoge Constitution der homologen Nitrokörper doch auch wohl von Geuther nicht bezweifelt werden wird — in dem gebromten secundären Nitropropan enthalten sein; wie kommt es nun, dass ersteres, wie alle einfach gebromten primären Nitrokörper eine Säure, letzteres ein indifferenter Körper ist, während doch die Muttersubstanzen beider, die primären sowohl als die secundären Nitrokörper, saure Eigenschaften besitzen? Ich brauche wohl kaum daran zu erinnern, dass diese, nach Geuther's Formeln ganz unerklärliche Verschiedenheit mit Hülfe der üblichen Formeln



und

voraus abgeleitet worden ist.

4) Die Siedepunkte des Nitroäthans und seiner Homologen[1]) erscheinen bei Annahme von Geuther's Formeln ganz unglaublich niedrig; denn Geuther's „Acetamidoxyd" (= Nitroäthan S. P. 112°) sollte doch wohl, wenn es überhaupt flüchtig ist, höher und nicht 110° niedriger sieden als Acetamid (S. P. 222°), ebenso gut wie Triäthylphosphinoxyd über 100° höher siedet als Triäthylphosphin und wie auch $POCl_3$ und $PSCl_3$ bedeutend höher als $PCl_3$ sieden.

5) Nitroäthan liefert mit nascirendem Wasserstoff glatt Aethylamin, während es nach Geuther's Formel Acetamid geben sollte. Diese Schwierigkeit veranlasst Geuther anzunehmen, das Aethylamin sei aus zuerst gebildetem Acetamid durch Reduction entstanden. Nun hat aber Mendius schon vor 12 Jahren[2]) durch eigens hierzu angestellte, mehrfach abgeänderte Versuche dargethan, dass aus Acetamid durch nascirenden Wasserstoff kein Aethylamin erhalten wird, und ebenso beweisen von anderen Chemikern ausgeführte Versuche (ich citire nur diese Berichte VII, 1462), dass Säureamide durch Wasserstoff wohl zu Ammoniak und Aldehyd oder Alkohol, nicht aber zu Aminbasen reducirt werden. Aber wenn auch eine solche Reduction sich unter besondere günstigen Bedingungen vielleicht theilweise realisiren liesse, unmöglich vermöchte sie die glatte, keine Spur von Ammoniak liefernde Reduction des Nitroäthans zu Aethylamin zu erklären.

6) Das Nitroäthan geht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Aethylendisulfosäure über[3]); diese unter Zugrundelegung der Formel $CH_3 - - CH_2 - - NO_2$ leicht verständliche Reaction setzt bei Annahme von Geuther's Nitroäthanformel:

$$CH_3 - - CO - - NH_2 O$$

intramolekulare Atomumlagerungen voraus, wie sie wohl so leicht von keinem Chemiker für glaublich gehalten werden dürften.

Man erkennt nach alledem leicht, dass Geuther's Formeln nur den Zerfall der Nitrokörper in Fettsäuren und Hydroxylamin, welchen die üblichen Formeln ebenfalls leicht verständlich machen[4]), nicht aber die übrigen Reactionen und Eigenschaften der nitrirten Fettkörper erklären.

Zürich, December 1874.

---

[1]) Dieselben sieden präter propter 30° höher als die zugehörigen Alkohole, also — bei Berücksichtigung der grossen Verschiedenheit ihrer organischen Radikale — wenigstens annähernd entsprechend der Siedepunkts-Differenz (28°), um welche Nitrobenzol höher kocht als Phenol.

[2]) Liebig's Ann. 121, S. 150.

[3]) V. Meyer und C. Wurster, diese Ber. VI, 1170.

[4]) In der erwähnten Reaction verhalten sich die Nitrokörper ebenso wie die (noch unbekannten) ihnen isomeren Hydroxamide der Fettsäuren

## 8. G. Binz: Der hemmende Einfluss einiger Pflanzenbasen auf organische Oxydationsvorgänge.

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

Gegenüber dem Widerspruch, den eine meiner pharmakologischen Elementaruntersuchungen seitens des Hrn. Ed. Schaer in diesen Berichten (VII, 1347) gefunden hat, seien mir folgende sachliche Mittheilungen gestattet.

Schwefelsaure Indigolösung verdünne man soweit mit Wasser, dass sie im Reagensglas ganz durchsichtig, aber noch dunkelblau erscheint. Nunmehr erfolge Zusatz von Natriumcarbonat bis zur kräftig basischen Reaction, ferner von unmittelbar dem Finger entnommenem Blut, etwa 1 Tropfen auf je 10 CC. der von der überschüssigen Kohlensäure befreiten Indigolösung. Von ihr werden jetzt 9 CC. einem CC. wässriger Chininlösung von 1 pCt. hinzugefügt, sodann gegen 5 Tropfen ozonisirtes Terpentinöl; das Ganze wird geschüttelt und mit einer Controle, die dem ersten Präparat bis auf das Centigramm Chinin ganz gleich ist, im warmen Zimmer hingestellt. Da das Terpentinöl in seiner obersten Schicht am meisten mit activem Sauerstoff beladen ist, so hat man, der absoluten Gleichmässigkeit beider Mischungen wegen, dasselbe vor dem Zuträufeln stets umzukehren.

Gleich beim Mischen der Indigo- und Blutlösung mit dem Alkaloid nimmt der blaue Farbstoff einen Stich in's Grüne an, der sich durch Schütteln mit Luft nicht ändern. Nach einigen Minuten — die Zeit richtet sich natürlich nach dem Grad der Alkalescenz, der Beschaffenheit und Menge des Oels und nach der Aussentemperatur — fängt die Controle an dunkelgrün zu werden und macht dann alle Nüancen durch, bis zum klaren Gelb des Isatin. Das Präparat mit dem Chinin (1 : 1000 der ganzen Mischung) folgt viel langsamer; oft erst eine Stunde später als in der Controle ist alles Blau verschwunden.

Man stelle nun den Versuch in der Weise an, dass das Chinin 1 : 5000 oder 1 : 10,000 der ganzen Lösung beträgt. Der Erfolg ist meistens auch hier noch deutlich, selbstredend jedoch nicht in dem Maasse, wie bei 1 : 1000. — Die Reaction des Chininsalzes ist für das Endresultat nicht wesentlich. Man kann sich eines schwach basisch reagirenden Salzes, also des officinellen Hydrochlorates, der genau neutralisirten Lösung desselben, oder des stark sauren Bisulfates bedienen — die Verzögerung des Farbenwechsels tritt jedesmal ein. Da

---

$$(CH_3 \cdots CO \cdots N\langle^{H}_{OH} \text{ etc.}),$$

denen in der aromatischen Reihe Lossen's Benzhydroxamsäure entspricht, und die vermuthlich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Essigäther und dessen Homologen erhalten werden können.

aber der Indigo in saurer Lösung rascher oxydirt wird als in alkalischer, so ist es nicht gerade empfehlenswerth, durch Anwendung eines sauren Salzes, den Einfluss des Alkaloides theilweise zu compensiren und sich so das Resultat ohne Noth abzuschwächen. Die Indigolösung nimmt man alkalisch, weil sich das Blut gleichmässig darin vertheilt. Der Versuch gelingt zwar auch, wenn die Lösung sauer geblieben ist; er verläuft dann jedoch in einem trüben Medium und ausserdem oft gar zu rasch, und darum weniger anschaulich.

Zum Vergleich habe ich einige andere Salze herangezogen. Ohne erkennbaren Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Isatinbildung in der angegebenen Verdünnung waren Chlornatrium, Chlorcalcium, schwefelsaures Atropin, und fast ebenso salpetersaures Strychnin. Sehr gut dagegen bieten die beschriebene Hemmung dar das salzsaure Cinchonin und das salzsaure und schwefelsaure Morphin.

An dem Guajakharz lässt sich die Einschränkung der in Rede stehenden Oxydation durch Anwesenheit minimaler Mengen Chinins ebenfalls darthun[1]. Mit der alkalischen Indigolösung verläuft das Experiment jedoch glatter. Statt des frischen Blutes ist beidemal krystallinisches Hämoglobin zulässig, und überhaupt gelingt das Ganze nur bei Gegenwart dieses Körpers, beziehentlich seines Componenten, des Hämatins. Das Jodkalium als Reductionsmittel anzuwenden, was Hr. Schaer gethan, erschien mir von vornherein als nicht zum Ziele führend, weil die Intensität der Kleisterreaction das Beobachten eines quantitativen Unterschiedes in der Regel unmöglich machen muss. —

Das ungefähr ist der kurz gedrängte Inhalt dessen, was ich als Fortsetzung meiner pharmakologischen Arbeiten über das Chinin[2] im I. Band des Archivs für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, S. 23—30, hatte drucken lassen. Hr. Rossbach in Würzburg benutzte dasselbe zu einigen weiteren Versuchen, und Hr. Schaer das knappe Referat Rossbach's zur Nachuntersuchung des von mir Behaupteten. Es ergab sich ihm, dass die sog. Ozonübertragung[3] beim Hämoglobin durch die Gegenwart von Chinin unter normalen Bedingungen nicht geschwächt wird. Meine Angaben wären demnach irrig.

Ich habe aus Veranlassung des Schaer'schen Artikels obigen sehr einfachen Versuch, dessen ich mich seit 3 Jahren ohne alle Vorbereitung als Collegienexperiment bediene, mit grösster Sorgfalt in

---

1) Vergl. die Dissertation von Bansoné: „Einige Beziehungen des Chinins zum Blut". Bonn, 1871.

2) Ich habe dieselben nebst genauem Literaturverzeichniss soeben zusammengefasst in der Schrift: „Das Chinin, nach den neuern pharmakologischen Arbeiten". Berlin, bei A. Hirschwald, 1875.

3) Meine Ansichten über den Begriff des Ozon und den Werth der sog. Ozonreactionen habe ich in der Berliner klin. Wochenschrift 1871, No. 30, und in Buchner's Repertorium für Pharmacie, 1872, S. 452, niedergelegt.

verschiedener Variation wiederholt, um ihn einigen akademischen Freunden zu zeigen. Es darf versichert werden, dass er immer noch gelingt. Das negative Resultat des Hrn. Schaer kann nur auf unrichtiger Anordnung beruhen. Durch Nachsehen der von Hrn. Rossbach citirten Quelle hätte das, wie mir dünkt, sich vermeiden lassen. Worin der Grund des mangelnden Erfolges liegt, vermag ich, wegen der Kürze von Hrn. Schaer's Angaben, nur zu muthmassen. Es scheint, dass er jene oxydirenden Agentien in zu kräftiger Menge auftrug. Damit muss natürlich jeder wahrnehmbare Unterschied wegfallen, der sich nicht auf ein absolutes Verhindern, sondern nur auf ein Hemmen der Oxydation bezieht.

Die Schlüsse, welche ich selbst aus meinen Ergebnissen ableitete stehen a. a. O. auf S. 28. Es wird mir nicht schwer, sie auch heute noch aufrecht zu halten. Hr. Schaer mahnt — nachdem er in löblicher Weise eine eigene experimentelle Prüfung, angestellt, was bekanntlich nicht alle Kritiker nothwendig finden, — zu ausserordentlicher Vorsicht. Ich bitte ihn, mir die Bemerkung nicht zu verargen, dass die ganz gewöhnliche Vorsicht beim Controliren der Experimente Anderer ebenfalls zu den löblichen Eigenschaften eines Forschers gehört.

Bonn, 9. Januar 1875.

---

## 9. C. Engler und L. Volkhausen: Ueber Nitro- und Amido-Derivate des Benzanilids.

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

Nach den herrschenden Ansichten über die Constitution der Benzolkörper müssen sechs verschiedene isomere Mononitroderivate des Benzanilids darstellbar sein, von welchen jedoch erst zwei bekannt und näher beschrieben sind. Das Benzo-Paranitranilid wurde zuerst von Hübner und Retschy[1]) durch directes Nitriren von Benzanilid gewonnen, später von Hübner und Stöver[2]) genauer untersucht. Denselben Nitrokörper hat dann Chichester A. Bell[3]) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Para-Nitranilin dargestellt und weiter untersucht. Ein isomeres Benzo- (Ortho-) nitranilid entsteht nach Hübner und Stöver[4]) neben der Paraverbindung beim directen Nitriren des Benzanilids. Von den drei engeren Isomeren, welche die Nitrogruppe in dem Phenyl der Anilidgruppe enthalten, fehlt demnach nur noch das Benzo-Metanitranilid. Dasselbe muss

---

[1]) Diese Berichte VI, S. 798 und 1128.
[2]) Diese Berichte VII, S. 463.
[3]) Diese Berichte VII, S. 497.
[4]) Diese Berichte VII, S. 1814.

durch Einwirkung von Metanitranilin auf Chlorbenzoyl oder auf Benzoësäure zu erhalten sein.

Noch gar nicht untersucht sind die Nitroderivate des Benzanilids, welche die Nitrogruppe im Benzolrest des Benzoyls enthalten, deren es, entsprechend den Nitrobenzoësäuren, ebenfalls drei verschiedene Isomere geben muss. Chichester A. Bell[1]) führt in seiner Mittheilung zwar an, dass Cahours in den annal. d. chim. phys. (3. XXIII. 339) die Darstellung eines phenylirten Nitrobenzamides beschrieben habe, wir konnten jedoch in besagtem Citat nur die eine Stelle „l'acide nitrobenzoïque donne comme nous allons le voir des produits analogues à ceux que donne l'acide benzoïque lui même" finden, welche hierauf Bezug haben kann. Wir glaubten deshalb die Untersuchung dieses und verwandter Stoffe wieder aufnehmen zu dürfen und theilen jetzt die Resultate mit, die wir einstweilen bei den Versuchen mit den Anilidderivaten der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure erhalten haben.

Das Metanitrobenzanilid $C^6H^5.NH.CO.C^6H^4(NO^2)$ wurde zuerst durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorür auf Anilin darzustellen versucht. Wir standen jedoch der unerquicklichen und sehr unergiebigen Bereitungsweise des Nitrobenzoylchlorürs wegen von dieser Methode ab und gingen zu der folgenden über. Molekulare Mengen gewöhnlicher, also Meta-Nitrobenzoësäure und Anilin werden in einer Retorte mehrere Stunden zwischen 110 und 120° mit eingesenktem Termometer erhitzt, so lange, bis keine weitere Wasserbildung mehr bemerklich ist. Kocht man dann die erstarrte Schmelze mit Wasser aus, so liefert sie zuerst violett gefärbte, später farblose krystallinische Ausscheidungen, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren bei der Analyse als das gesuchte Anilid erweisen (C gef. 64.54 u. 64.63; ber. 64.46; H gef. 4.36 und 4.39; ber. 4.13; N gef. 11.92; ber. 11.56) Dasselbe bildet aus Wasser krystallisirt farblose Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen, sehr schwer im kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind, bei 144° schmelzen und bei höherer Temperatur als gelbliche Nadeln sublimiren.

Das Metamidobenzanilid $C^6H^5.NH.CO.C^6H^4(NH^2)$ erhält man aus der eben beschriebenen Nitroverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in weingeistiger, im Wasserbade erwärmter Lösung. Schon während der Reduction scheidet sich das salzsaure Salz in Form einer weissen, krystallinischen Masse ab, welche beim Zersetzen mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren die Amidoverbindung liefert. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie rein (C gef. 73.37; ber. 73.58; H gef. 5.76; ber. 5.66). Sie bildet voll-

[1]) Diese Berichte VII, S. 498.

kommen weisse, lange Krystallnadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösen. Schmelzpunkt 114°.

Hübner und Stöver haben gefunden, dass das eine ihrer beiden Benzo-Nitranilide und zwar dasjenige, welches sie neuerdings für ein Orthoderivat halten, bei stärkerer Reduction eine wasserfreie Base von der Zusammensetzung $C^{13}H^{10}N^2$ bildet. Versuche, welche wir in dieser Richtung anstellten, um von unserer Amidoverbindung aus zu einer sauerstofffreien Base zu gelangen ergaben nicht das gewünschte Resultat. Es konnte als weiteres Reductionsprodukt bis jetzt nur Benzanilid nachgewiesen werden. Auch der Versuch, die sauerstofffreie, nitrilartige Base

durch Behandlung des Amidobenzanilids mit Phosphorsäureanhydrid darzustellen, ergab bis jetzt nur ein ungünstiges Resultat; es trat vollständige Verkohlung ein. Die Versuche der Darstellung dieser Nitrilbase werden fortgesetzt; denn es ist nicht einzusehen, weshalb dieselbe nicht entstehen soll, da es Mac Hugh[1]) doch allem Anschein nach gelungen ist, durch weitere Reduction seines Diamidobenzanilids, dessen eine Amidgruppe ebenfalls in dem Phenyl des Benzoyls steht, eine sauerstofffreie Base darzustellen.

Salzsaures Metamidobenzanilid $C^{13}H^{12}ON^2, HCl$ erhält man in Form von blendend weissen Nadeln beim Verdunsten der salzsauren Lösung des Amidobenzanilids.

Die Platinverbindung entsteht als gelber, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen wässriger Lösungen des salzsauren Salzes und Platinchlorid.

Das schwefelsaure Salz $(C^{13}H^{12}ON^2)^2H^2SO^4$ bildet farblose, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer lösliche Blättchen.

Durch Erhitzen molekularer Mengen von Nitrobenzoësäure und Paranitranilin erhält man auf analoge Weise wie oben das Nitrobenzanilid das Nitrobenzonitranilid, eine Verbindung, die neuerdings von Mac Hugh[2]) durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorür auf Paranitranilin dargestellt worden ist. Wir hatten die Versuche der Darstellung dieser Substanz schon ausgeführt, ehe wir Kenntniss von den Versuchen Mac Hugh's erhielten und haben deswegen auch ganz denselben Weg eingeschlagen wie bei der Darstellung unseres Nitrobenzanilids. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 1269.
[2]) Diese Berichte VII, S. 1266.

gab dabei allerdings nur geringe Quantitäten des Produktes an das Wasser ab; immerhin aber scheiden sich aus dem heissen Filtrat beim Erkalten schwach gelbliche Blättchen aus, die bei der Analyse sich als Nitrobenzonitranilid erweisen. Es ist damit zugleich constatirt, dass diese Verbindung in kaltem Wasser zwar schwer, in heissem dagegen in nicht unbedeutender Menge löslich ist. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt unser Nitrobenzonitranilid mit dem von Mac Hugh beschriebenen vollkommen überein.

---

## 10. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

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

### XVI. Ueber Azophenylen.

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Suckert aus San Francisco eine Reihe von Versuchen zur Synthese des Azophenylens ausgeführt. — Zunächst haben wir im Anschluss an eine frühere Notiz von mir (vergl. diese Ber. VI, 725) die Reaction, welcher Azobenzol beim Durchleiten durch glühende Röhren anheim fällt, näher studirt; und zwar haben wir unter den verschiedensten Umständen — theils mit Porcellan-, theils mit Glas-, theils mit eisernen Röhren, die bald mit Porcellanstückchen gefüllt, bald leer waren, und bei den verschiedensten Temperaturen — gearbeitet, ohne jedoch auch nur ein Mal nachweisbare Spuren von Azophenylen zu erhalten. — Wenn die Destillation des Azobenzols langsam genug geleitet, und die Temperatur hoch genug gehalten wird, so dass Nichts unzersetzt durch die erhitzten Röhrentheile hindurch geht, dann wird aller Stickstoff aus der aromatischen Bindung gelöst. Neben Blausäure, Ammoniak und deren Verbindung, die sich sofort durch ihren Geruch kund geben, wird, unter beträchtlicher Kohleabscheidung im erhitzten Rohr, eine braune, dickflüssige, theerartige, halberstarrende Masse von aromatischem Geruch erhalten, die nach dem Verjagen der eben erwähnten Stickstoffverbindungen, vollkommen stickstofffrei ist. — Durch wiederholte fractionirte Destillationen gelingt es am besten, diese schmierige Masse in ihre 3 Hauptcomponenten zu zerlegen, welche im gereinigten Zustand mit aller Sicherheit als Diphenyl (in vorwiegender Menge), Anthracen und Chrysen — durch die Analysen sowohl, wie Schmelzpunktsbestimmungen und andere Reactionen — erkannt wurden: die ausführlicheren Angaben werde ich, da die Arbeit bereits abgeschlossen ist, in Kurzem an anderem Orte niederlegen. —

Zu einer zweiten Versuchsreihe gingen wir vom Dinitrodi-

phenyl aus in der Hoffnung, auf ähnliche Weise, wie aus dem Nitrobenzol Azobenzol gebildet wird, zum Azophenylen oder einem Isomeren zu gelangen. — Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge genau nach der Vorschrift, wie sie für die Azobenzoldarstellung gegeben ist, erhielt man eine braungefärbte Lösung, aus der jedoch weder Azophenylen, noch überhaupt sonst eine krystallisirende Substanz isolirt werden konnte; und wenn die, durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Benzol möglichst gereinigte, braune pulverförmige Masse in alkoholischer Ammoniaklösung aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so liefert sie keine Reaction, welche auf die Gegenwart einer Azoverbindung überhaupt schliessen lassen könnte. —

Beim Erhitzen von Dinitrodiphenyl mit einem Ueberschuss von Zinnstaub sublimirt anfangs unveränderte Nitroverbindung und später tritt, während die Hauptmenge verkohlt, ein braunes Destillat auf, in welchem aber auch keine Spur von Azophenylen aufzufinden ist, und das ebenfalls überhaupt keine Azoverbindung zu enthalten scheint.

Endlich haben wir auch versucht, aus dem Benzidin durch Oxydation einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12} H_8 N_2$ darzustellen und zwar zunächst unter Anwendung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel; allein auch diese Versuche waren nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, denn die Oxydation des Benzidins ist unter allen Umständen eine weitergehende, und wenn man in dem Verhältniss von $2(K_2 Mn_2 O_8)$ zu $3(C_{12} H_{12} N_2)$ — also in dem Verhältniss, welches (den Uebergang der Uebermangansäure in Braunstein vorausgesetzt) jedem Mol. Benzidin genau 2 Atome Sauerstoff zur Oxydation liefert — operirt, so bleibt der grösste Theil des Benzidins unzersetzt, während unter energischer Kohlensäureentwicklung geringe Mengen einer braunen, amorphen, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslichen Säure gebildet werden. Ob die Reaction in der Kälte oder bei Siedhitze, in sauerer oder rein wässriger Lösung zur Ausführung kommt, ihr Verlauf ist immer der nämliche. — Anfangs hielt ich die so entstandene Säure für eine der Azobenzoësäuren, mit denen sie in der That auch viel Aehnlichkeit hat, als wir jedoch das Kalksalz derselben (etwa 12 Grm. aus den verschiedenen Versuchen) destillirten, erhielten wir kein Azophenylen.

Die Oxydation des Benzidins mittelst Chromsäure führte zu noch unerquicklicheren Resultaten, insofern dabei amorphe, schwarze Produkte erhalten werden, die sich unter keinen Umständen chromfrei erhalten lassen, und daher nicht zu einer eingehenderen Untersuchung einladen konnten.

Den Grund, warum in den letzten Versuchen aus den Diphenyl-

derivaten nicht in gleicher Weise, wie aus den entsprechenden Benzolderivaten, Azoverbindungen gebildet werden, glaube ich darin suchen zu müssen, dass in ihnen in demselben Molekül zweimal stickstoffhaltige Gruppen enthalten sind. Damit stimmen die, von Hrn. Meyer über die Reduction der Dinitrobenzoesäure gemachten Beobachtungen überein, und dazu stimmen auch Versuche über die Reduction der Pikrinsäure durch Natriumamalgam, mit denen ich schon seit einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Braun beschäftigt bin. Es wird auch in diesem Fall eine den Humussubstanzen in allen Beziehungen gleichende Säure gebildet, über die wir in Bälde ausführlicher berichten werden.

---

Für die Gewinnung von reinem Azophenylen aus dem bei der Destillation des azobenzoësauren Kalks entstehenden Rohprodukt habe ich schon vor 1½ Jahren mit Hrn. Ruckert eine äusserst bequeme und verhältnissmässig ergiebige Methode aufgefunden. Sie besteht einfach darin, dass man die braune, schmierige Rohmasse in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol auflöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff leitet. Während die sämmtlichen theerigen, braunen Verunreinigungen gelöst bleiben, fällt so ziemlich alles Hydrazophenylen fast rein weiss, wenigstens so rein aus, dass schon durch einmalige Sublimation desselben vollkommen reines, bei 171° C. schmelzendes Azophenylen erhalten wird. Mittelst dieser Reaction gelingt es auch vortrefflich, äusserst geringe Mengen von Azophenylen auch in den schmierigsten Gemengen mit Sicherheit nachzuweisen, da noch weniger als 1 Mgr. Hydrazophenylen in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst, auf vorsichtigen Zusatz von Wasser eine ganz intensive Grünfärbung erkennen lässt.

Meine früher ausgesprochene Vermuthung, dass das Azophenylen mit Schwefelsäure leicht die Bildung von Sulfosäuren veranlasste, ist nicht richtig — denn selbst nach anhaltendem Kochen mit rauchender Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser nur unverändertes Azophenylen wieder abgeschieden, ohne dass die Lösung nachweisbare Mengen einer Sulfosäure enthielte. — Auch die Nitrirung gelingt im Ganzen nur schwierig vollständig. Am glattesten wirkt ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure; dieses löst das Azophenylen anfangs unverändert mit tief dunkelrother Farbe auf, beim anhaltenden Kochen aber wird die Farbe immer heller gelb und nach etwa achtständigem, lebhaften Sieden wird durch Wasserzusatz eine voluminöse Ausscheidung feiner, gelbgrüner Nädelchen erhalten, welche reines Mononitrazophenylen $C_{12} H_7 (NO_2) N_2$ sind:

Gefunden 63.8 pCt. C — 3.5 pCt. H — 19.1 pCt. N;
berechnet 64.0 pCt. C — 3.1 pCt. H — 18.6 pCt. N.

Diese Krystalle schmelzen bei 209—210° C. und sind in höherer Temperatur unzersetzt sublimirbar. — Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Ammoniaklösung erleidet das Mononitroazophenylen eine Reihe eigenthümlicher Reactionen, aus denen zuletzt ein rother, in Säuren mit intensiver Carminfarbe leicht löslicher Körper, wahrscheinlich ein Amidoazophenylen hervorgeht.

Ganz andere Nitroprodukte entstehen durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure allein auf Azophenylen oder noch besser auf dessen Lösung in Alkohol. Diese Produkte sind roth, konnten aber bis jetzt nur neben unverändert gebliebenen Azophenylen erhalten werden, von dem sie äusserst schwierig zu trennen sind. Die bis jetzt ausgeführten Analysen sprechen für ein Dinitroazophenylen, $C_{12} H_6 (NO_2)_2 N_2$. Die Substanz schmilz bei 131° C. zu einem dicken, braunen Oel, zersetzt sich aber beim stärkeren Erhitzen unter Verpuffung und starker Kohleabscheidung; sie ist also nicht sublimirbar.

Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Heusinger von Waldegg die Untersuchung des Azophenylens wieder aufgenommen, und wir befinden uns, dank der Ausdauer des Hrn. Heusinger, gegenwärtig im Besitz von 80 Grm. absolut reinen Azophenylens (aus etwa 2 Kilo Nitrobenzoesäure). — Zunächst haben wir auf Veranlassung der neulich (diese Ber. VII, 1629) von Hrn. Graebe gegebenen Notiz die Siedetemperatur des Azophenylens zu bestimmen gesucht. Dieselbe liegt aber über 360° C. und steht also zur Siedetemperatur des Azobenzols nicht in der vermutheten Beziehung.

Ein ausnehmend schönes Derivat des Azophenylens haben wir erhalten bei der Einwirkung von Chlor, am besten durch Einleiten dieses Gases in Alkohol- oder Benzollösung. Es fallen nämlich aus der rothgewordenen Flüssigkeit beim Erkalten prachtvoll dunkel carmoisinrothe Krystalle eines Dichlorids aus, die aber leider ebenso, wie durch ihre Farbenpracht, auch durch ihre Unbeständigkeit ausgeausgezeichnet sind, denn sie geben beim Erwärmen mit Wasser sofort, langsamer beim Stehen an der Luft ihren Chlorgehalt wieder ab, indem reines Azophenylen regenerirt wird. — Aehnliche Additionsprodukte, die ebenfalls durch ihre leichte Zersetzbarkeit charaktersirt sind, entstehen durch Einwirkung von conc. Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 120° C. — Die Verbindung mit der ersteren Säure ist intensiv gelb und in grossen, spiessigen Nadeln krystallisirend, die mit Jodwasserstoff ist dunkelgrün, fast schwarz und bildet kleine, wie Jod aussehende, glänzende Krystallmassen. — Mit der Untersuchung dieser, sowie der durch Jodäthyl, Bromäthyl etc., und der bei Einwirkung von Phosphorchlorid und Chlorschwefel etc. entstehenden Verbindungen sind wir soeben beschäftigt. —

Bei meinen ersten ausführlichen Mittheilungen in Liebig's Ann.

(168, 1) hatte ich, auf Grund der Bildung des Azophenylens bei der trocknen Destillation der azobenzoësauren Kalksalze, auf die Möglichkeit hingewiesen, dass den Azobenzoësäuren vielleicht eine, um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel, als die gewöhnlich angenommene ist, zukommen möchte. In Folge dieser Idee habe ich mit mehreren meiner Schüler ein genaueres Studium der 3 Azobenzoësäuren, so undankbar dasselbe immerhin sein mag, durchgeführt. — Beweisen nun die Resultate dieser Untersuchungen, die ich nächster Zeit ausführlich veröffentlichen werde, zur Genüge, dass die alte, zuerst von Strecker aufgestellte Formel der Azobenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_4$ unzweifelhaft die richtige ist, so möchte ich es nicht unterlassen, hier noch eine andere, von uns jüngst gefundene Thatsache hervorzuheben, die einen absoluten Beweis für die Formel der Azobenzoësäuren liefert. Wir haben nämlich gefunden, dass bei der trocknen Destillation der azobenzoësauren Kupfersalze keine Spur Azophenylen, sondern Azobenzol, und zwar sofort in fast reinem Zustande und in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet wird.

## XVII. Ueber einige neue Sulfoharnstoff-Verbindungen.

Aehnlich wie mit Bromäthyl (vergl. diese Ber. VII, 236) vereinigt sich Sulfoharnstoff auch leicht mit Jodäthyl, und ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Hermes zwei derartige Additionsprodukte erhalten.

Schmilzt man gleiche Moleküle Jodäthyl und Sulfoharnstoff mit Alkohol in Röhren ein und erhitzt diese längere Zeit im Wasserbade, so verschwindet der Geruch nach Jodäthyl vollkommen. Beim Eindampfen der so erhaltenen alkoholischen Lösung bleibt eine dickflüssige, syrupartige Masse, die allmälig fest wird, aber nicht zu deutlichen Krystallen erstarrt, zurück. — Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $CH_4N_2S.C_2H_5J$:

gefunden: 13.6 pCt. S und 55.2 pCt. J,
berechnet: 13.7 pCt. S und 54.9 pCt. J.

Diese Verbindung ist ausnehmend unbeständig. Schon beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung erleidet sie stets theilweise Zersetzung, schneller aber und vollständig wird sie beim Kochen mit Wasser zersetzt, während ein äusserst widriger, an Schwefelcyanäthyl und andere schwefelhaltige Produkte erinnernder Geruch, gerade wie bei der Bromäthylverbindung, auftritt. —

Durch Einwirkung von 1 Mol. Jodäthyl auf 2 Mol. Sulfoharnstoff, oder auch, wenn überschüssiges Jodäthyl nur kurze Zeit zur Wirkung kommt, entsteht eine andere Verbindung, die sich beim Erkalten der Lösungen in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln ausscheidet. Diese Verbindung ist bei weitem beständiger als die erstere, und lässt sich aus Alkohol wiederholt, ohne Veränderung zu erleiden

umkrystallisiren. Durch Wasser wird sie erst bei lange anhaltendem Kochen zersetzt, durch kochende Kalilauge dagegen sofort unter Entwickelung des eben beschriebenen, widrigen Geruchs. Ihre Jodbestimmung ergab: 41.24 pCt. und 41.72 pCt. J, die Formel:

$$2(CH_4 N_2 S) . C_2 H_5 J$$

verlangt 41.42 pCt. J. —

Auch mit Acetylchlorid geht der Sulfoharnstoff eine directe, additionelle Verbindung ein, und das ist dem Verhalten des gewöhnlichen Harnstoffs gegenüber von besonderem Interesse; diese Verbindung ist jedoch ungemein leicht zersetzlich und kann nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten — die Temperatur darf nicht über 40° C. steigen — aus einem Gemisch von 1 Mol. Sulfoharnstoff und 1 Mol. Acetylchlorid bei vollständigem Wasserabschluss erhalten werden. — Bei einer Chlorbestimmung fand Hr. Hermes 22.1 pCt. Cl, während die Formel: $CH_4 N_2 S . C_2 H_3 O Cl$ 22.9 pCt. Cl fordert. Mit mässig warmem Alkohol übergossen, wird sie unverändert gelöst, und beim langsamen Eindunsten dieser Lösung über Schwefelsäure kann sie krystallisirt wieder gewonnen werden. Sobald aber die Temperatur einmal höher steigt, tritt sogleich unter Salzsäurebildung tiefergehende Zersetzung ein, bei welcher jedoch, soweit unsere Versuche reichen, kein Mal acetylirter Sulfoharnstoff erhalten wurde. —

Reibt man Monochloressigsäure mit Sulfoharnstoff im molekularen Verhältniss zusammen, so schmelzen beide Körper zunächst zu einer syrupartigen Masse, nach einiger Zeit tritt dann auf einmal eine plötzliche Temperaturerhöhung ein, in Folge deren die Masse fest wird und schliesslich zu einem gelben Pulver zerfällt; damit ist jedoch die Umsetzung noch nicht vollkommen bewirkt, sondern, um diese zu beenden, ist es nöthig, noch einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Zieht man nun mit heissem Wasser aus, so bleiben geringe Mengen eines intensiv gelben Körpers ungelöst — wie es scheint Pseudoschwefelcyan, das durch die Einwirkung von aus etwas zersetzter Chloressigsäure herrührender Salzsäure gebildet ist — der grösste Theil der Masse dagegen löst sich auf und beim Erkalten dieser Lösung fallen schöne, vollkommen weisse, tafelförmige Krystalle von Sulfoharnstoff-Chloressigsäure: $CH_4 N_2 S . C_2 H_3 ClO_2$ aus. Bei den Analysen wurden

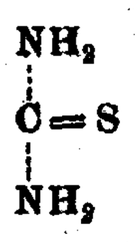
gefunden: 21.638 pCt. C, 4.04 pCt. H, 21.14 pCt. Cl u. 18.59 pCt. S,
berechnet: 21.17 pCt. C, 4,11 pCt. H, 20.88 pCt. Cl u. 18.82 pCt. S.

Diese Chloressigsäureverbindung besitzt entschieden saure Reaction und ist auch im Stande, mit Metalloxyden Salze zu bilden. Allein diese Salze zerfallen sehr leicht, indem sich Chlormetall ausscheidet und ein neuer, chlorfreier, in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirender Körper gebildet wird. — Wir haben bis jetzt hauptsächlich die Zinkverbindung in Betracht ge-

zogen. Kocht man eine wässerige Auflösung der Sulfoharnstoff-Chloressigsäure mit Zinkoxyd bis die saure Reaction fast verschwunden ist (ganz verschwindet sie nie), so erstarrt, nach dem Abfiltriren des überschüssigen Zinkoxydes, das Filtrat beim Erkalten zu einem Krystallbrei feiner Nädelchen, die chlor- und zinkfrei sind. Filtrirt man nun, nach dem vollständigen Erkalten, die Krystalle ab und dampft das erhaltene Filtrat ziemlich weit ein, so scheiden sich daraus nach einiger Zeit dicke, schwachgelbe Krystalle eines Zinksalzes aus, das beim Auflösen in vielem heissem Wasser wieder neue Mengen der zuerst erhaltenen Nadeln liefert, während in allen Mutterlaugen beträchtliche Mengen von Chlorzink enthalten sind. Essigsäure ist in den verschiedenen Mutterlaugen nur spurenweise vorhanden. — Genaue Analysen des Zinksalzes und anderer Salze, sowie auch vor Allem der chlorfreien Krystallnädelchen hoffe ich in Bälde mittheilen zu können. —

Auch die durch Einwirkung von Oxaläther auf Sulfoharnstoff entstehenden Verbindungen hatten wir für unsere Untersuchungen in Betracht gezogen. Als jedoch im Juniheft dieser Ber. von Hrn. Nencki eine Mittheilung über den gleichen Gegenstand erschien, haben wir denselben verlassen, obgleich ich überzeugt bin, dass wir ausser der von Hrn. Nencki beschriebenen Verbindung noch ein anderes, durch Vereinigung gleicher Moleküle Oxaläther und Sulfoharnstoff entstandenes Additionsprodukt unter Händen hatten.

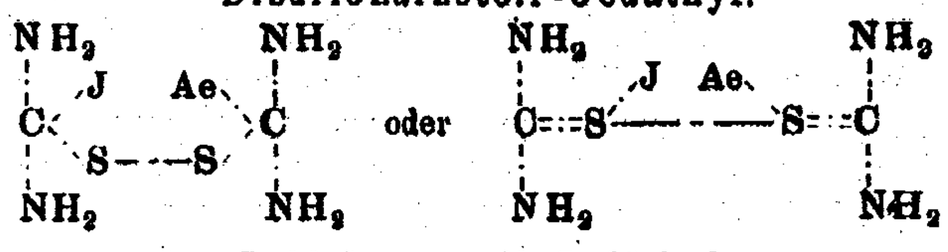
Wenn ich auch beabsichtige, noch gar manches Additionsprodukt des Sulfoharnstoffs zu studiren, so glaube ich doch, durch die bis jetzt mitgetheilten Thatsachen es als hinreichend bewiesen betrachten zu dürfen, dass der Sulfoharnstoff in zweierlei Art der directen Addition fähig ist, einmal nämlich, indem zu 2 Mol. desselben 2 einwerthige Atome oder Atomgruppen treten, und zweitens, indem an 1 Mol. die gleiche Addition erfolgt. Man wird wohl mit der einfachsten Idee, dass die Additionsfähigkeit des Sulfoharnstoffs durch das in ihm enthaltene Schwefelatom bedingt sei, das Richtige treffen und dann lassen sich für beide Arten von Additionserscheinungen 2, mir vor der Hand noch ziemlich gleich berechtigt erscheinende Erklärungen geben, indem man mit Zugrundelegung der Formel:



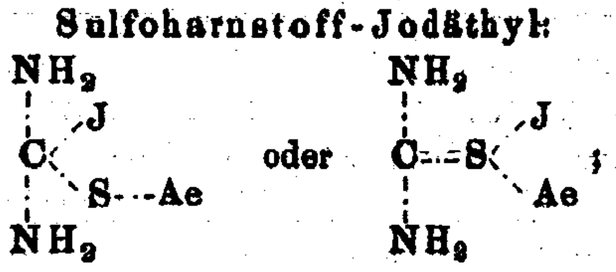

das doppelt gebundene Schwefelatom in den Additionsprodukten entweder zur einfachen Bindung gelöst, oder unter Verbleib in doppelten Bindung, vierwerthig annimmt. Die folgenden For-

mein der beiden oben beschriebenen Jodäthylverbindungen werden diese Anschauungen erläutern.

Disulfoharnstoff-Jodäthyl:




Sulfoharnstoff-Jodäthyl:




Freiburg i. B., Januar 1875.

---

## 11. Carl Schumann: Ein Gährungsversuch.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der alte Streit über die Theorieen, auf Grund deren die Gährungserscheinungen zu erklären sind, ist in neuerer Zeit wieder in das Stadium der lebhafteren Controverse getreten. Chemie und Physiologie ringen von Neuem gegen einander, um für sich ein Gebiet in Anspruch zu nehmen, welches auf dem streitigen Grenzbezirke liegt.

Nachdem die Chemiker ermittelt hatten, dass der Hefe durch Behandlung mit kaltem Wasser ein Körper entzogen werden kann, der im Stande ist, den Rohrzucker in Traubenzucker umzusetzen, fand die Hoffnung um so leichter festen Fuss, dass es auch gelingen möchte, aus ihr denjenigen Körper zu gewinnen, vermöge dessen die Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure sich einleite und der die Bewegung und Sonderung der Moleküle dauernd unterhalten könnte. Zwar fielen schon früher alle Versuche, dieses Ferment zu gewinnen, indem man durch stundenlanges Reiben die Hefe zerquetschte und den Brei dann weiter behandelte, ungünstig aus; man machte aber mit Recht geltend, dass die Einwirkung der äusseren Verhältnisse für diesen vermeintlichen Körper schädlich sei. So blieb denn trotz aller gegentheiligen botanischen Forschungen dieser hypothetische Gährungserreger für die meisten Chemiker zu Recht bestehen. Die Arbeiten von Traube in Verbindung mit den Erfahrungen von Döbereiner, Lechartier und Bellamy, sowie Pasteur über die Alkoholerzeugung in frischen Früchten führten ersteren dazu, die chemische Forderung klar zu präcisiren. Er sagt: „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" [1]). Zu entscheiden, in wieweit diese Vermuthung berechtigt ist, ist man allerdings im Stande; man kann, wie bekannt, lebendes, freies, in keiner Weise geschädigtes Protoplasma erhalten, wenn man Myxomyceten cultivirt. Bringt man nun diese Protoplasmaportionen unter den gehörigen Vorsichtsmaassregeln in gährungsfähige Flüssigkeiten, so muss aus dem Versuch die Lösung des in Frage stehenden Problems erfolgen.

Ich hatte im Laufe dieses Spätherbstes einige Fruchtlager von *Didymium leucopus* gesammelt, die noch unversehrt aufgehoben waren und deren Sporen, wie ich mich überzeugt hatte, ausserordentlich leicht Schwärmsporen entwickelten. Diese kleinen membranlosen Protoplasmakörper mussten zweifelsohne in Zuckerlösung gezogen entscheiden, ob sie fähig sind, nach Art der Fermente Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten.

Ich stellte zu diesem Behufe folgenden Versuch an. Ich machte mir eine 10procentige Zuckerlösung und brachte von derselben beiläufig 500 Grm. in Anwendung. Die Lösung war mit allen Vorsichtsmaassregeln, welche die heutige Wissenschaft diesen Experimenten vorschreibt, zubereitet.

Der Traubenzucker wurde in kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit heiss filtrirt und dann ½ Stunde im stärksten Kochen unterhalten. Hierauf wurde aus einer Flasche, in welcher sich Wasser ½ Stunde lang im heftigsten Sieden befand, der durch das Verdampfen eingetretene Gewichtsausfall etwas reichlich gedeckt und die Flüssigkeit wiederum 10 Minuten erhitzt. Nun verstopfte ich die Oeffnung des Kolben mit reiner Baumwolle und kühlte schnell den Inhalt desselben ab. Die Luft, welche in das Gefäss eindrang, musste den filtrirenden Verschluss passiren und konnte somit als frei von allen Sporen angesehen werden, ebenso wie die Flüssigkeit keine entwicklungsfähigen Keime von Organismen enthalten konnte. Jetzt glühte ich einen metallnen Spatel 5 Minuten lang sorgfältig aus, liess ihn frei in der Luft schwebend erkalten, damit er sich nicht durch die Berührung mit anderen Gegenständen abermals mit Keimen belüde, und riss mittelst desselben ein Fruchtlager der erwähnten Myxomyceten auf. Aus dem innersten Theil gewann ich das Material für meine Aussaat; ich nahm, was ich vom Inhalt erlangen konnte, Sporen und

---

[1]) Traube das Verhalten der Alkoholhefe in Sauerstoffgas-freien Medien, diese Berichte VII, 886.

Copillitium ohne Auswahl und überführte dieselben in die gährungsfähige Flüssigkeit. Ich trug keine Sorge, dass der Traubenzuckerlösung anorganische Salze beigegeben waren; zur Prüfung des mir gestellten Problems hatte dieser Ausfall auch keine Bedeutung. Das Protoplasma der Sporen kam ohne Zweifel in Berührung mit der gährungsfähigen Lösung, und damit war den an den Versuch gestellten Forderungen Genüge gethan; eine Vermehrung des Protoplasmas, für welche die anorganischen Bestandtheile hätten nothwendig sein müssen, war nicht einmal wünschenswerth, weil dann die physiologische Frage wieder ins Spiel gekommen wäre.

Der ganze Apparat wurde mit einem gut schliessenden Korke verstopft, welcher mit einem Gasentbindungsrohr versehen war. Dieses führte in ein Gefäss mit Kalkwasser, um eine etwaige Kohlensäureentwicklung baldmöglichst nachzuweisen.

Durch vorsichtiges Schütteln wurden die Sporen nach dem Verschluss gleichmässig in dem Inhalt der Flasche vertheilt. Zuerst vollzog sich die Suspension nur unvollständig, später nach genügender Benetzung durchsetzten die Sporen die Flüssigkeit gleichmässiger, nach 12 Stunden hatten sie sich durchaus mit der Lösung gemischt.

Nach den bekannten Erfahrungen tritt schon nach 2—3 Stunden in 10procentiger Zuckerlösung die Gährung ein; ich konnte von vornherein auf einen so frühen Beginn keinen Anspruch machen, weil die Entwicklung der membranlosen Schwärmer eine gewisse Zeit erforderte; doch am nächsten Tage war mir die unveränderte Beschaffenheit der Flüssigkeit, das völlige Ausbleiben einer Gasentwicklung zum mindesten dafür Bürge, dass Hefezellen bei der von mir angewandten Handhabung des Versuches nicht zugegen sein konnte. Aber auch am folgenden Tage und weiter bis zum zehnten war keine Spur einer Gährung wahrzunehmen. Das Kalkwasser blieb klar, mit Ausnahme der Schicht, welche durch den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre verändert wurde; in der Versuchsflüssigkeit selbst war keine Gasblase zu sehen. Am eilften Tage nach dem Beginn des Experimentes öffnete ich die Flasche, schüttelte tüchtig um und entnahm eine Probe zur mikroskopischen Untersuchung. 200 CC. stellte ich bei Seite zur freiwilligen Gährung, und den Rest benutzte ich zur Destillation. Ich erhitzte die Flüssigkeit in einem Kolben, welcher mit einem Liebig'schen Kühler versehen war, über 1 Stunde im Wasserbade, erhielt aber nicht die geringste Spur von Alkohol.

Die mikroskopische Prüfung ergab zunächst, dass die Sporen des Myxomyceten sämmtlich an einer der Kanten mit langer Kluft geöffnet waren, und dass der Inhalt herausgetreten war. Ohne Zweifel ist dies ein Beweis, dass sie in der Zuckerlösung ein Medium gefunden hatten, das ihrer Entwicklung zu Schwärmern nicht hinderlich gewesen war. Denn hätte dasselbe schädigend auf die normale Constitu-

tion eingewirkt, so musste in dem protoplasmatischen Inhalt eine Contraction durch Wasserentziehung eingetreten sein, jedenfalls aber keine Quellung, unter deren Druck die äussere Membran etwa geplatzt wäre. Wir haben also guten Grund anzunehmen, dass die Schwärmer eine Zeit lang in der Form von lebendem, unbeeinflussten, freien Protoplasma existirt haben, alles Eigenschaften, welche nach der Traube'schen Hypothese die Gährung hätten einleiten müssen, nach der das Protoplasma ein Ferment ist oder ein solches enthält. Dies ist aber nicht der Fall gewesen, der Mangel an Kohlensäureentwicklung und das Fehlen des Alkohols in der Flüssigkeit sind Beweis dafür; folglich ist die Traube'sche Ansicht falsch und es gewinnt die, welche die Botaniker heut vertreten nach vitalistisch-physiologischer Auffassung, durch diese Negation an Wahrscheinlichkeit.

---

## 12. W. Lossen: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das vor Kurzem erchienene 18. Heft des VII. Jahrgangs dieser Berichte enthält (S. 1747 ff.) die Mittheilung, dass die HH. V. Meyer und M. Lecco die Absicht haben, Ammoniumverbindungen von gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Darstellungsweise zu untersuchen, um aus deren Identität oder Isomerie einen Schluss auf die molekulare Natur des Salmiaks und ähnlicher Verbindungen, sowie auf die Werthigkeit des Stickstoffs zu ziehen.

Seit Beginn dieses Semesters sind in meinem Laboratorium Versuche in Angriff genommen, welche ein ähnliches Ziel, wenn auch in etwas ausgedehnterem Maassstabe, verfolgen. Ich war gerade mit der Lösung der nämlichen Frage, welche Meyer und Lecco sich gestellt haben, beschäftigt, habe auch den nämlichen Weg eingeschlagen mit der unwesentlichen Abänderung, dass ich die einerseits aus Triäthylamin und Jodmethyl, andererseits aus Diäthylmethylamin und Jodäthyl entstehenden Verbindungen zum Vergleich benutzen wollte. Mit der Ausführung dieser Versuche bin ich nicht weiter gekommen als Meyer und Lecco; ich habe einstweilen nur die mit der Hauptfrage in keinem directen Zusammenhang stehende Beobachtung gemacht, dass bei Behandlung von Diäthylamin mit Jodmethyl nicht glatt jodwasserstoffsaures Diäthylmethylamin entsteht sondern unverändertes Diäthylamin neben einem durch Kalilauge nicht zerlegbaren Ammoniumjodid. Dieses Ergebniss bestätigt die von Meyer und Lecco gemachten Erfahrungen; den Hauptversuch werde ich nicht weiter fortsetzen da Meyer und Lecco ihre Absicht, denselben auszuführen, zuerst publicirt haben.

Durch nachstehende Bemerkungen will ich mir das Recht wahren, weitere Versuche anzustellen oder zu veranlassen auf demjenigen Theil

des von mir ursprünglich ins Auge gefassten Gebietes, welcher von Meyer und Lecco noch nicht betreten worden ist. —

Hr. Th. Sachs hat auf meine Veranlassung die Untersuchung der aus Triäthylphosphin und Jodmethyl entstehenden Triäthylmethylphosphoniumverbindungen unternommen und eine Anzahl von Salzen dieser Base dargestellt, um zu ermitteln, welche von diesen sich zur Vergleichung mit den gleich zusammengesetzten, aus Diäthylmethylphosphin und Jodäthyl entstehenden Verbindungen eignen. Man wird dazu benutzen können das Jodür und Chlorplatinat, welche bereits von Cahours und Hofmann[1]) dargestellt worden sind, das pikrinsaure Salz, welches in schönen, gelben Prismen erhalten wird, das gleichfalls ziemlich gut krystallisirende Sulfat und das saure chromsaure Salz, welches grosse scharlachrothe Oktaëder bildet; bei Versuchen zur Darstellung von Oxalat, Bioxalat und Bitartrat erhielt Hr. Sachs nur syrupartige oder undeutlich krystallinische Massen. — Die Darstellung des sauren chromsauren Salzes wurde wesentlich auch deshalb unternommen, um das Verhalten einer Phosphoniumbase gegen starke Oxydationsmittel kennen zu lernen. Triäthylmethylphosphoniumhydrat, von vielen als eine Verbindung von einem Molekül Triäthylphosphin und einem Molekül Methylalkohol betrachtet, kann mit Chromsäure zusammengebracht werden, ohne dieselbe zu reduciren; selbst beim Eindampfen seiner Lösung in der Wärme zersetzt das Salz sich nicht. Trocken erhitzt schmilzt es, und erfährt bei gesteigerter Temperatur eine lebhafte, zuweilen von Entflammung begleitete Zerlegung

Ausser Ammonium-, Phosphonium- und Sulfinverbindungen wären aber auch solche gleichzusammengesetzte Körper auf ihre Identität oder Isomerie zu untersuchen, welche ziemlich allgemein als Molekülarverbindungen gelten. Entstehen identische oder isomere Verbindungen, wenn man einerseits Bromkalium mit Platinchlorid ($2KBr + PtCl_4$), andererseits Chlorkalium mit Platinchlorobromid ($2KCl + PtCl_2Br_2$) verbindet? Ist das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und selensaurem Kupfer identisch mit demjenigen aus selensaurem Kalium und schwefelsaurem Kupfer? Auch diese und ähnliche Fragen scheinen mir einer experimentellen Beantwortung werth zu sein.

Was endlich die Schlussfolgerung betrifft, welche Meyer und Lecco aus dem eventuellen Ergebniss ihres Versuchs ziehen, so ist dieselbe nach meinem Ermessen nur unter gewissen Einschränkungen gültig. Erweisen sich die fraglichen Ammoniumverbindungen als isomer, so ist eine Entscheidung gegeben; man kann dann dem Stickstoff nur 3, oder wenigstens nur 3 unter einander gleiche Affinitäten zuschreiben. Erweisen sich dagegen jene Verbindungen als identisch, so ist dadurch die monomolekulare Natur derselben noch nicht be-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 104, 27.

wiesen. Denn die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass die eine dieser Verbindungen nicht direct durch Vereinigung der angewandten Nitrilbase und des angewandten Jodürs entsteht, dass vielmehr eine doppelte Umsetzung vorausgeht. Dimethyläthylamin könnte sich z. B. mit Jodmethyl zunächst umsetzen in Trimethylamin und Jodäthyl:

$$N(CH_3)_2 C_2 H_5 + CH_3 J = N(CH_3)_3 + C_2 H_5 J,$$

so dass die nachfolgende Bildung des Ammoniumjodürs aus den nämlichen Körpern wie bei ursprünglicher Anwendung von Trimethylamin und Jodäthyl folgte. Bei Sulfinverbindungen sind analoge Umsetzungen mehrfach beobachtet; Benzylsulfid verbindet sich nicht direct mit Jodmethyl zu Dibenzylmethylsulfinjodid, sondern zuerst erfolgt Umsetzung in Benzyljodid und Methylsulfid, dann erst Sulfinbildung [1]); Aethylamylsulfid setzt sich mit Jodmethyl zu Methylsulfid, Jodäthyl und Jodamyl um [2]); Aethylenbromid und Aethylsulfid geben Aethylensulfid und Aethylbromid [3]). A. W. Hofmann's Beobachtungen an Stickstoffbasen enthalten manches, was dafür spricht, dass bei diesen ein ähnlicher Austausch der Alkoholradicale stattfinden kann.

Die Isomeriefrage entscheidet demnach nicht alles; sollte man aber auch auf Grund von Versuchen, welche neben dieser Frage das Gesammtverhalten des Ammoniums und ähnlicher Verbindungen berücksichtigen, diese Verbindungen als atomistische betrachten, so ist die Frage nach der Werthigkeit des Stickstoffs nur so weit gefördert, dass man ihn als mindestens fünfwerthig bezeichnen kann. Aber die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs reicht nicht aus zur Erklärung der bekannten Superjodide der Ammoniumbasen, des zweidrittel-salzsauren Hydroxylamins, $3NH_3O, 2HCl$, und der dem letzteren analogen Verbindung $3NH_3, 2AgCl$. Es hiesse auf halbem Wege stehen bleiben, wollte man nicht auch solche Körper in den Kreis theoretischer Betrachtung und experimenteller Untersuchung ziehen.

Heidelberg, 10. Januar 1875.

---

## 13. Karl Lieber: Ueber Sodafabrikation.

(Eingegangen am 13. Januar 1875.)

In diesen Berichten VII, No. 19 werden unter dem Titel „Zum Kapitel Sodafabrikation" Vorschläge gemacht zur Sodabereitung unter gleichzeitiger Gewinnung von Salpetersäure durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem und salpetersaurem Natron. Ganz abgesehen aber von der mit Recht erwähnten Schwierigkeit der leichten Zer-

---

[1]) Cäsar Schöller, diese Berichte VII, 1274.
[2]) A. Saytzeff, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 145.
[3]) F. Dehn, Ann. Chem. Pharm. IV. Suppl. 83.

störbarkeit der Gefässe, in denen die Schmelzung vorgenommen wird, dürfte dies Verfahren für die Praxis durchaus keinen Werth haben, weil einmal eine Menge von Operationen erforderlich sind, und zweitens die Scheidung des phosphorsauren Natrons vom kohlensauren Natron entweder nicht vollständig, oder doch nur auf so kostspielige Weise im Grossen geschehen kann, dass sowohl Salpetersäuren als Soda bei weitem theuerer zu stehen kommen würden, als sie auf andere Weise herzustellen sind. Die angeführte Mittheilung veranlasst mich indess, mein Verfahren, aus dem Chilisalpeter (salpetersaurem Natron) in einer Operation einerseits Salpetersäure, andererseits Aetznatron oder kohlensaures Natron zu gewinnen, welches mir für Preussen im Jahre 1867 patentirt wurde, an dieser Stelle zu veröffentlichen, vielleicht, dass durch weitere Versuche oder durch Anwendung geeigneter Gefässe dies mein Verfahren, aus billigem Chilisalpeter werthvolle Salpetersäure und zugleich Aetznatron (caustische Soda) zu erhalten, für die chemische Industrie gewinnbringend gemacht würde.

Aus Chilisalpeter Salpetersäure und Aetznatron oder kohlensaures Natron zugleich darzustellen, lässt sich nach den vielfachen Versuchen, die ich in den Jahren 1865 und 1866 in meiner Fabrik anstellte, durch Glühen desselben mit verschiedenen Substanzen, wie z. B. mit Kieselsäure, Thonerde, Zinkoxyd und kohlensaurer Magnesia erreichen; alle diese erfordern aber zur Zersetzung des salpetersauren Natrons eine so hohe Temperatur, dass der grösste Theil der frei werdenden Salpetersäure vollkommen zersetzt und nur ein geringer Theil derselben gewonnen wird. Am wenigsten hoch ist die Temperatur bei Anwendung von kohlensaurem Kalk. Ich mischte denselben in Form von Schlemmkreide mit Chilisalpeter im Verhältniss der Aequivalente von kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Natron mit einem geringen Ueberschuss des ersteren, erhitzte das Gemisch anfänglich in eisernen Retorten, (später nahm ich grosse, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll starke, eiserne Schaalen, die ich mit einem Gewölbe von Chamottsteinen versah) und zwar so lange, bis sich keine Gase mehr entwickelten und die Masse breiig und dickflüssig wurde; die Gase leitete ich durch ein System von Steinballons, in denen Wasser vorgeschlagen war, und erhielt so anfänglich bis $\frac{3}{4}$, später aber bis $\frac{11}{12}$ und darüber von der im Chilisalpeter enthaltenen Salpetersäure, die, da das im Chilisalpeter enthaltene Kochsalz nicht durch kohlensauren Kalk zersetzt wird, wenigstens nicht bei der angewandten Temperatur, ganz frei von Chlor gewonnen wurde. Die dickflüssige Masse, aus Aetzkalk und kohlensaurem Natron bestehend, wurde noch heiss aus der Schaale gezogen, diese dann von Neuem beschickt, und die erkaltete Masse durch Auskochen mit Wasser auf caustische Soda verarbeitet, wobei kohlensaurer Kalk als Abfall gewonnen wird.

Da das im salpetersauren Natron des Chilisalpeters enthaltene Natron ganz als Aetznatron gewonnen wird und dies in der Regel die Kosten des angewandten Chilisalpeters sammt der Schlemmkreide deckt, so liegt bei der gleichzeitigen Gewinnung der Salpetersäure der Vortheil dieser Methode auf der Hand, wenn derselbe nicht durch die schnelle Abnutzung kostspieliger Gefässe wieder aufgehoben würde, wie mir eine achtmonatliche, fortgesetzte Arbeit, die freilich durch das Erneuern der Schaale öfters unterbrochen wurde, gezeigt hat. Leider bin ich später, da meine Thätigkeit anderweitig in Anspruch genommen wurde, verhindert gewesen, mit anderen, vielleicht besser geeigneten Gefässen zu operiren.

Charlottenburg, den 12. Januar 1875.

---

## 14. C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Constitution der Diazoverbindungen.

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

Vor einiger Zeit (diese Berichte VII, 1110) hat Erlenmeyer seine Ansichten über die genannten Verbindungen dargelegt. Am Ende des Aufsatzes wird bemerkt, dass er, später durch Fittig darauf aufmerksam gemacht, hauptsächlich dieselbe Auffassung schon früher von Strecker (diese Ber. IV, 786) ausgesprochen gefunden hat, und dass also die Priorität ohne Frage diesem gehöre. Er findet aber darin nur um so mehr Ursache, seine Betrachtungsweise einer eingehenden Prüfung zu empfehlen.

Es ist dies die äussere Veranlassung, dass ich auch meinestheils über denselben Gegenstand einige Bemerkungen beifüge.

Es handelt sich eigentlich um die Begründung der Ansicht, dass in den Diazokörpern das eine Stickstoffatom fünfwerthig wirkt.

Als mir die gesammte Abhandlung von Strecker zuerst zur Kenntniss kam, freute es mich sehr, von diesem hervorragenden Chemiker dieselbe Ansicht vertreten zu finden, die ich lange vorher gehegt und drei Jahre früher, obgleich allerdings nicht in einem leicht zugänglichen Journal ausgesprochen hatte. Als ich nämlich in meiner „Chemie der Jetztzeit" über die verschiedenen Wirkungsarten des in so vielerlei Hinsicht merkwürdigen Stickstoffs zu sprechen hatte, führte ich unter anderen Beweisen der damals viel mehr als jetzt widersprochenen Fünfwerthigkeit desselben auch die Zusammensetzung der organischen Diazokörper an, weil mir bei Annahme des ausschliesslich dreiwerthigen Elementes keine genügende Erklärung dieser interessanten Körper möglich erschien.

Ich erlaube mir aus der besagten Arbeit einige kurze Auszüge zu machen.

Nach den einleitenden Bemerkungen heisst es also (l. c. S. 272):

„Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, welches in Alkohol gelöst war, erhielt Griess bei der somit gemässigten Reaction das Diazoamidobenzol:

$$\begin{matrix} C^6H^5 . \overset{III}{N}HH \\ C^6H^5 . \overset{III}{N}HH \end{matrix} + H . O \overset{III}{N}O = \begin{matrix} C^6H^5 . \overset{III}{N} \\ C^6H^5 . \overset{III}{N}H \end{matrix} \overset{III}{N} + 2\,HOH.$$

Es wäre ein ganz glatt vor sich gehender doppelter Austausch. Der entstandene Körper ist ein wahres Substitutionsprodukt des Anilins."

„Beim Anwenden von Anilin in Salpetersäure gelöst, entstand dagegen das salpetersaure Diazobenzol.

Die Verhältnisse sind hier wesentlich verändert. Der fünfatomige Stickstoff ist in's Spiel getreten. Ein einziges Molekül des Salzes kann die nöthigen drei Wasserstoffatome liefern:

$$C^6H^5 . \overset{V}{N}H^3 . O . NO^3 + HO . \overset{III}{N}O = C^6H^5 . \overset{V}{N}\overset{III}{N} . O . NO^2 + 2HOH."$$

„Es sind bei diesem doppelten Austausch alle drei Wasserstoffatome des fünfatomigen Stickstoffs durch Stickstoff ersetzt. Eine interessantere Art von Ammonium lässt sich kaum denken."

„Kekulé's Formel $C^6H^5 . \overset{III}{N} . \overset{III}{N} . \overset{V}{N}O^3$ wäre ganz dieselbe, wenn nicht die Werthigkeitszeichen die wesentlich verschiedene Auffassung zu erkennen gäben."

„Allerdings scheint meine A[illegible]assung die einfachste zu sein. Ausser der Substitution der drei Wass[illegible]stoffatome ist in keiner Beziehung irgend eine Veränderung eingetreten. Die Unbeständigkeit des Körpers zeigt uns nur, dass der Stickstoff in dieser Weise kein recht passender Vertreter des Wasserstoffs ist."

Es wird ferner als ein besonderer Vorzug dieser Formel angeführt, dass diejenige mit nur dreiwerthigem Stickstoff viel schwieriger die Eigenschaft, direct mit Säureresten salzartige Verbindungen zu geben, erklärt. Es wäre nämlich dann die Bindung nach der Reaction eine ganz andere als vor derselben. Die molekulare Verbindung (Typus $NH^3 + H^2$) wäre in eine atomistische übergeführt worden, eine Art Säureamid, in welches nicht das gewöhnliche Säureradical, z. B. nicht Nitryl $NO^2$, sondern Oxinitryl $NO^3$, als Vertreter von Wasserstoff in $NH^3$ eingeht.

Für die Entstehung des Diazobenzoësäureamid $\left(\begin{matrix} C^7H^4N^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ nach Griess) aus dem Perbromide mit Ammoniak wird die Formel gegeben:

$$H . O . CO . C^6H^4 . \overset{V}{N}\overset{V}{N}\begin{matrix} Br^2 \\ Br \end{matrix} + 4NH^3 = 3NH^4Br + HO . CO . C^6H^4NN^2$$

und demgemäss der Name Triazobenzoësäure in Vorschlag gebracht u. s. w.

Es zeigt sich hierdurch, dass meine Auffassung der Diazokörper ganz mit derjenigen von Erlenmeyer übereinstimmt. Nur fand ich keinen besonderen Anlass, bei den Diazoamidoverbindungen von der Ansicht Kekulé's abzuweichen, weil dadurch unbedingt am einfachsten (vgl. obige Formel) die directe Entstehung aus Anilin erklärt wird. Bei der Bildung aus dem Diazonitrate mit Anilin nach der Formel ($R = C^6 H^5$):

$$R.\overset{v}{N}\overset{m}{N}.O.NO^2 + 2R.NH^2 = R.NH^2.O.NO^2 + R.\overset{iii}{N}\overset{iii}{N}.H\overset{iii}{N}.R$$

liess sich eine Ursache des veränderten Atomwerthes darin finden, dass beim Eintritt des Anilinrestes statt des Säurerestes keine Veranlassung mehr wäre zur Fünfatomigkeit. Die Ammoniumverbindung, könnte es heissen, geht in den entsprechenden und hier nur in dieser Weise möglichen Ammoniakkörper über.

Ich kann doch freilich von meinem Standpunkte aus nichts dagegen haben, auch im fraglichen Falle mit Strecker und Erlenmeyer, einen fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen. Dass sich dabei die letztere Bildungsreaction noch ungezwungener erklärt, braucht kaum erwähnt zu werden.

Die directe Entstehungsweise wird freilich viel complicirter, indem zuerst die ziemlich hypothetischen Körper $R.NH^3.O.NO$ und $R.NN.O.NO$ entstehen müssen und nachher der letztere mit unzersetztem $RNH^2$ unter Rückbildung des Anilinnitrites, welches also zunächst ein Dritttheil der ganzen Anilinmenge ausmachen sollte, das fragliche Produkt geben. Dass aber der Verlauf so einfach ist, wie die zuerst mitgetheilte Formel anzeigen sollte, ist jedenfalls zweifelhaft. Die gleichzeitige Entstehung von wahren Zersetzungsprodukten würde vielleicht der experimentelle Prüfung hinderlich sein.

Beiläufig bemerkt, scheint mir doch, was S. 1112 über die Sulfon- und Carbonsäuren angeführt wird, oder dass ihre „Diazoverbindungen natürlich auch, wie die Amidosäuren selbst, Ammoniumsalze sind", nur in sehr beschränktem Maasse berechtigt. Dass die Amidocarbonsäuren nicht so constituirt sind, zeigt uns ja eben ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Die Amidosulfonsäuren verhalten sich allerdings anders, aber was hindert, dass die vorher offene Kette erst beim Eintritte von N statt $H^3$ geschlossen wird? Höchstens könnte bei dem so auffallend indifferenten Taurin auch unter normalen Verhältnissen eine derartige Constitution mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein. (Vgl. Erlenmeyer's Lehrb. S. 327.)

Durch die vom Entdecker selbst ausgeführten Untersuchungen — gewiss an und für sich eine Zierde der chemischen Literatur — sind uns die Diazoverbindungen thatsächlich besser bekannt, als mehrere schon lange studirte Körperreihen. Die empirische Zusammensetzung und die einfache Vertretung des Wasserstoffs durch Stick-

stoff stellte er auch vollkommen fest. Die geistreichen theoretischen Auseinandersetzungen Kekulé's (Lehrb.) brachten die rationelle Auffassung derselben wesentlich vorwärts, indem darin noch rückständiges Phenol erkannt wurde und demnach die ganze Stickstoffmenge extraradical geschrieben wurde (z. B. $C^6 H^5 . N^2 . Br$ statt $C^6 H^4 N^2, H Br$).

Fragt man endlich, wie sich die Stickstoffatome unter sich binden, so beruht die Antwort im ersten Falle auf der allerdings noch verschiedenen, rein principiellen Auffassung von den allgemeinen Eigenschaften der Elementaratome. Sieht man in den Atomwerthen — der ohne Frage wichtigsten Errungenschaft der neueren Chemie — nichts als einen veränderten Ausdruck für die alten Typen, so ist die Frage leicht entschieden. Der zweiwerthige Distickstoff $N^2$ (das alte, früher ausschliesslich angenommene Doppelatom $\mathbb{N}$) kann nur einer einzigen Art sein, oder ohne Ausnahme: $\overset{III}{N} \equiv \overset{III}{N}$. Erkennt man dagegen den Verbindungswerthen noch ältere Ahnen zu und sieht man darin nur präcisere Ausdrücke für die von Alters her bekannte Thatsache, dass die Elemente ganz bestimmte und öfters neben einander verschiedene Verbindungsreihen geben, so ist die in Rede stehende Frage viel schwieriger endgültig zu entscheiden. Der Distickstoff ist nämlich dann entweder das wahre, dem zweiatomigen Sauerstoff entsprechende Doppelatom $\overset{III}{N} = \overset{III}{N}$ (oder was ziemlich einerlei gilt $\overset{V}{N} \equiv \overset{V}{N}$), worin die chemische Thätigkeit beiden Atomen gehört, augenscheinlich der doppelte Stickstoff in den sehr beständigen sog Azokörpern — oder auch $\overset{V}{N} \equiv \overset{III}{N}$, worin, ganz wie in den eigentlichen Ammoniumkörpern, beide Angriffspunkte dem einen Atome gehören, während das andere nur ganz ausnahmsweise, wie z. B. in den Perbromiden der hier fraglichen Körper, bei kräftigen Impulsen auch fünfatomig wirkt. Während dort leichten Kaufes absolute Gewissheit sogleich gefordert wird, kann hier anfangs nur von Vermuthungen die Rede sein, die sich erst spät durch allmälig erworbene neue Thatsachen zur höchstens relativ vollkommenen Gewissheit führten.

Beim Versuche, die Unumgänglichkeit der letztgenannten Auffassungsweise bezüglich der Verbindungswerthe und überhaupt den nie unterbrochenen, innigen Zusammenhang zwischen der älteren und sog. neueren Chemie nachzuweisen, fand ich in den Diazokörpern sogar einen besonderen Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs. Ein Ammoniumsalz wie $R \overset{V}{N}\overset{III}{N} . O . NO^2$ gab in keiner Weise, wie das ursprüngliche $R NH^3 . O . NO^2$, eine molekulare (d. h. in diesem Falle typische) Deutung zu. Von Erlenmeyer wurde sehr früh die einseitig typische Anschauungsweise verlassen und den Elementaratomen die freiere Thätigkeit zuerkannt, die mir von Anfang an ein-

fache Thatsache war. Es ist also ganz natürlich, dass wir uns in der Beurtheilung der Diazoverbindungen so leicht einigen.

Strecker wurde seinerseits durch das Studium der aus den Diazokörpern erhaltenen eigenthümlichen Sulfonsäuren auf die nämliche Ansicht geführt, während dort, wie auch Römer selbst (Z. f. Ch. 1871, S. 483) vorschlägt, hier wie bei den anfänglichen Diazokörpern die andere Deutung allenfalls möglich ist. Bei der Erklärung seiner schönen Beobachtungen über die Stickstoffsulfonsäuren Fremy's, worin nicht mehr ein organisches Radical gleichzeitig dem Stickstoff anhängt, fand sich Claus unbedingt genöthigt, die Lehre von der, neben der Dreiwerthigkeit, unerlässlich anzunehmenden Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu umfassen. Die Beweise für die Richtigkeit einer solchen Anschauungsweise überhaupt scheinen sich mit jedem Tage zu mehren.

In Betreff der auch in fraglicher Hinsicht wichtigen Sulfonsäuren des Stickstoffs mag beiläufig bemerkt werden, dass im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung im Gange ist, welche die nähere Erforschung wenigstens einer derselben zum Gegenstand hat.

Lund, 6. Januar 1875.

---

## 15. J. Uppenkamp: Beitrag zur Kenntniss der Derivate des secundären Hexylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIV; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Wanklyn und Erlenmeyer[1]) haben durch Behandlung des Mannits mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. das Jodid des secundären Hexylalkohols dargestellt. Sie beschreiben eine Reihe von Derivaten desselben; am genauesten haben sie den Alkohol und dessen Oxydationsproduct, das Methylbutylketon, ferner das Mercaptan, den Essigäther und das Hexylen untersucht.

Ich habe nun das Hexylsenföl und das sich davon ableitende primäre Monamin dargestellt. Zum Vergleich mit dem Senföl habe ich auch den isomeren Hexylsulfocyansäureäther untersucht.

Als Ausgangspunkt für meine Arbeit diente das Hexyljodid, welches ich mit geringen Modificationen nach der Methode von Erlenmeyer und Wanklyn dargestellt habe. Ich werde diese Operation, sowie die ganze Untersuchung etwas ausführlicher in den Annalen darlegen. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Jodid wurde direct für die Untersuchung verwendet.

### Hexyl-Sulfocyansäureäther.

30 Gr. Hexyljodid wurden zu einer starken alkoholischen Lösung

---

[1]) Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, S. 180.

von 30 Gr. Sulfocyankalium gegeben und die Mischung in einem Kölbchen mit aufrecht stehendem Kühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer Stunde war die Reaction beendet. Der gebildete Aether wurde mit Wasser gefällt und mehrmals damit gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid siedet die Flüssigkeit unzersetzt bei 206—207½° uncorr. (Correctur +3°).

Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit gelblich wird, besitzt einen widrigen, lauchartigen Geruch und ist leichter als Wasser. Die Substanz wurde durch eine genaue Bestimmung des Schwefels und durch eine Verbrennung identificirt.

Die Schwefelbestimmung ergab 22.18 pCt. Schwefel, die Theorie verlangt 22.38 pCt.; die Verbrennung lieferte 58.63 pCt. Kohlenstoff und 8.97 pCt. Wasserstoff, die Theorie verlangt 58.74 pCt. Kohlenstoff und 9.09 pCt. Wasserstoff.

## Hexyl-Senföl.

160 Gr. Hexyljodid wurden mit 360 Gr. alkoholischem Ammoniak während 5 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alkohol nebst dem nebenbei entstandenen Hexylen wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Die aus den jodwasserstoffsauren Salzen abgeschiedenen Amine siedeten von 116—210°.

Die von 116—140° siedenden Amine, 39 Gr., wurden nach der Hofmann'schen Methode mit Quecksilberchlorid in das Senföl verwandelt.

Das Senföl wurde über Calciumchlorid getrocknet und dann destillirt.

Das Senföl siedet unzersetzt bei 197—198° uncorr. (Correct. +2°) Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0.9253 spec. Gew., hat einen entschieden senfölartigen Geruch, der jedoch milder auftritt, als bei den Senfölen der niederen Reihen. Es wurde eine Schwefelbestimmung sowie eine Verbrennung gemacht. Die Analyse ergab 22.32 pCt. Schwefel, die Theorie verlangt 22.38 pCt., die Verbrennung lieferte 58.42 pCt. Kohlenstoff und 8.97 pCt. Wasserstoff, die Theorie verlangt 58.74 pCt. Kohlenstoff und 9.09 pCt. Wasserstoff. Mit Ammoniak liefert das Senföl ein krystallisirtes Thiosinnamin, mit Hexylamin entsteht ein dicker Syrup, der nicht krystallisirt erhalten wurde, wahrscheinlich Dihexylsulfoharnstoff

## Hexylamin.

20 Gr. Senföl wurden mit 60 Gr. engl. Schwefelsäure im Kölbchen mit Siederohr auf freiem Feuer erhitzt. Nachdem das Senföl gelöst war, wurde die Flüssigkeit verdünnt, und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde mit Alkali das Amin frei gemacht. Das Amin musste, da es in Wasser etwas löslich ist mit Aether aus-

geschüttelt werden. Die ätherische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und dann bis zur Trockne eingedampft. Das rückständige salzsaure Amin wurde in wenig Wasser gelöst und das Amin mit Alkali abgeschieden. Es wurde mit Kalihydrat und dann mit metallischem Natrium entwässert. Es siedete constant bei 116°, das Thermometer war fast ganz im Dampf. Das Hexylamin ist eine farblose Flüssigkeit von ammoniakartigem Geruch und 0.7638 spec. Gew.

Das Hexylammoniumchlorid ist ein in schönen Blättchen krystallisirtes Salz, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Platinchlorid liefert es eine in schönen, goldgelben Blättchen krystallisirende Verbindung, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Mittelst einer Platin-Bestimmung in diesem Doppelsalze, so wie einer Stickstoff-Bestimmung im Amin selbst, wurde die Reinheit des Hexylamins erwiesen.

Das Doppelsalz gab 32.05 pCt. Platin, die Theorie verlangt 32.13 pCt.

Die Stickstoff-Bestimmung lieferte 13.41 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 13.86 pCt. Aus dem Amin wurde das sehr schön krystallisirte Monohexyltrimethylammoniumjodid erhalten.

---

## 16. Rud. Biedermann und A. Ledoux: Ueber Mesitol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXV.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1874 von R. Biedermann.)

Es war unsere Absicht, mittelst der schon öfter benutzten Reaction — Behandlung von Nitraminen mit concentrirter Natronlauge — vom Nitromesidin ausgehend, die Nitroverbindung des noch nicht dargestellten Oxymesitylens, des Mesitols, zu erhalten. Zugleich versprach diese Arbeit Schlüsse auf die Constitution des Mesitylens.

Zunächst wurde Mesitylen in die Mononitroverbindung übergeführt. Nach dem von den HH. Fittig und Storer[1]) angegebenen Verfahren — Erwärmen des Mesitylens mit concentrirter Salpetersäure im Wasserbad — arbeitend, erhielten wir kein sehr befriedigendes Resultat. Die Ausbeute wird vergrössert, wenn man das mit etwa dem gleichen Volum Eisessig gemischte Mesitylen in kleinen Portionen in ebenfalls mit dem gleichen Volum Essigsäure gemischte rauchende Salpetersäure einführt. Indessen auch auf diese Weise haben wir nie mehr als 80 pCt. des angewendeten Mesitylens an Nitromesitylen erhalten. Den Schmelzpunkt des ausserordentlich schön krystallisirenden Nitromesitylens fanden wir stets bei 44° (Fittig und Storer

[1]) Fittig und Storer, Ann. Chem. Pharm. 147, 1.

41°; Ladenburg[1]) 42°). Sonst ist der von Fittig und Storer gegebenen Beschreibung des Körpers nichts hinzuzufügen.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde das Mesidin, eine flüssige Base von 227° Sdpt., dargestellt. Beim Abscheiden derselben aus der Lösung des salzsauren Salzes mittelst Natronlauge bleibt eine nicht zu vernachlässigende Menge der Base in Lösung, aus der sie durch Schütteln mit Aether leicht zu gewinnen ist. Durch zwölfstündiges Kochen der Base mit Eisessig am aufrechten Kühler wird sie in die Acetylverbindung übergeführt, welche durch Wasser aus der essigsauren Lösung gefällt wird. Das Acetmesidid,

$$C^6 H^2 (CH^3)^3 NH . C^2 H^3 O,$$

bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 216° (Ladenburg 213—214°).

Durch rauchende Salpetersäure wird der in Essigsäure gelöste Körper nitrirt. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering. Das durch Wasser gefällte Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, sowie aus heissem Wasser gereinigt. Das Nitroacetmesidid, $C^9 H^{10}, NO^2, NH, C^2 H^3 O$, bildet feine, weisse Nadeln, die bei 182° schmelzen (Ladenburg, 186—188°; zwei Analysen überzeugten uns von der Reinheit unseres Produktes).

Durch Kochen mit Alkali wird der Körper nicht verändert; besonders ist keine Ammoniakentwicklung wahrzunehmen. Auch alkoholisches Ammoniak vermag bei 150° die Acetylgruppe nicht herauszunehmen. Dies gelingt durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure oder durch Digeriren mit dieser Säure bei 150°. Aus der salzsauren Lösung wird durch Ammoniak Nitromesidin

$$C^9 H^{10} (NO^2) NH^2$$

gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 74°. Es stimmt in seinen äussern Eigenschaften mit dem von Hrn. Maule[2]) aus Dinitromesitylen durch Reduction erhaltenen Körper, von dem übrigens kein Schmelzpunkt angegeben ist, überein[3]).

Zur Bestätigung der Identität unseres Nitromesidins mit dem aus Dinitromesitylen zu erhaltenden haben wir auch das letztere dargestellt, und können eine vollständige Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften constatiren. Da Hr. Ladenburg[4]) bereits diese Thatsachen erörtert hat und zum Ausgangspunkt eine Schlussfolgerung über die symmetrische Stellung der Methylgruppen im Mesitylen gemacht hat,

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte VII, 1133.

[2]) Maule, Ann. Chem. Pharm. 71, 137.

[3]) Bei Ausführung dieser Versuche war uns die Arbeit des Hrn. Ladenburg, in welcher diese Körper mit nahezu denselben Eigenschaften beschrieben werden, noch nicht zu Gesicht gekommen.

[4]) Ladenburg, a. a. O.

so beschränken wir uns auf die Erwähnung dieser Versuche, welche die des Hrn. Ladenburg vollständig bestätigen. Wir fügen nur noch hinzu, dass die Reduction des Dinitromesitylens mittelst Schwefelwasserstoff nicht entfernt mit der Leichtigkeit vor sich geht, wie es bei der Lectüre des Maule'schen Aufsatzes scheinen mag. Selbst beim Digeriren des Dinitromesitylens mit Schwefelammonium in zugeschmolzenen Röhren bei hohen Wärmegraden findet die Reduction nur sehr theilweise statt. Am besten gelingt sie, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung des Dinitromesitylens, welches nicht bedeutend löslich in Alkohol ist, anwendet; indess muss mar tage- ja wochenlang Schwefelwasserstoff durch die mit Ammoniak versetzte Lösung leiten.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Nitromesidin giebt nun unter keinen Umständen beim Kochen mit concentrirter Natronlauge Ammoniak aus; es bleibt unverändert. Auf diese Weise ist also ein Nitromesitol nicht zu erhalten. Es scheint, dass die unmittelbare Umgebung der $NH^2$-Gruppe durch die Methylgruppen von bestimmendem Einfluss auf ihre Stabilität ist.

Da uns daran lag, das Mesitol in die Hände zu bekommen, so haben wir zu seiner Darstellung den Weg über die Diazoverbindung des Mesitylens eingeschlagen. Durch Schmelzen des Kaliumsalzes der Mesitylensulfosäure mit Kalihydrat entstehen, wie die HH. Fittig und Hoogewerff[1]) gezeigt haben, Oxymesitylensäure und Xylenol. Wir bereiteten uns daher salpetersaures Mesidin, ein ausserordentlich schön in langen Prismen krystallisirendes Salz, dessen Löslichkeit in Wasser nicht sehr erheblich ist. Wird es mit Wasser übergossen und salpetrige Säure durchgeleitet, so tritt alsbald Lösung ein. Aus dieser Lösung wird durch Aether-Alkohol die salpetersaure Diazoverbindung nicht gefällt. Natronhydrat fällt eine orangegelbe Substanz. Wir haben uns mit der Isolirung des Zwischenprodukts nicht weiter befasst, sondern die Lösung gleich zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Gasentwicklung geht mit den Wasserdämpfen ein Körper fort, der sich theils im Kühlrohr schon als feste, weisse Krystallmasse, theils in der Vorlage als leichtes, in der Kälte fest werdendes Oel abscheidet. Die Ausbeute ist nicht immer gut; besonders wenn man zu lange salpetrige Säure durchgeleitet hat, bleiben bei der Destillation theerartige Massen zurück, wie es scheint Nitroprodukte des Phenols. Der Körper riecht stark phenolartig. Er ist in Alkohol, Benzol, Aether mit der grössten Leichtigkeit löslich. Er schwimmt auf Wasser und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Er löst sich leicht in den fixen Alkalien und wird durch Salzsäure aus der Lö-

---

[1]) Fittig und Hoogewerff, Ann. Chem. Pharm. 150, 328.

sung krystallisirt gefällt; unlöslich ist er in Ammoniak und Alkalicarbonaten. Er schmilzt bei 68—69° und siedet bei 215—220°.

Die Analysen des Körpers ergaben Zahlen[1]), welche zwischen den von dem Mesitol und Xylenol geforderten liegen. Dieser Umstand, sowie die Aehnlichkeit mit dem Phenol, welches von Wurtz[2]) aus dem Xylol, und dem Xylenol, welches von Fittig und Hoogewerff[3]) aus der Mesitylensulfosäure dargestellt worden ist, liessen uns zögern, unsern Körper als Mesitol zu bezeichnen.

| | Mesitol. | Wurtz. | Fittig u. Hoogewerff. Xylenol. |
|---|---|---|---|
| Siedepunkt: | 219° | 218° | 216—217° |
| Schmelzpunkt: | 68—69° | 75° | 70—73° |

Wir suchten deshalb Derivate darzustellen. Es gelingt nicht durch Nitriren ein wohlcharakterisirtes Nitroprodukt zu erhalten. Es entstehen dickflüssige Substanzen, welche sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösen, durch Fällen mit Säure, Lösen in Alkohol u. s. w., indess nicht in analysirbarem Zustande erhalten wurden.

Besser gelingt die Darstellung einer Bromverbindung, welche beim Zusammenbringen der Substanzen in essigsaurer Lösung entsteht. Wasser fällt daraus eine weisse, flockige Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, seidenglänzende Nadeln bildet, welche aber von einer geringen Beimischung einer röthlichen Substanz nicht zu trennen waren. Die Brombestimmung liess auf Monobrommesitol, $C^9H^{10}Br.OH$, schliessen. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°. Fittig und Hoogewerff erhielten beim Bromiren des von ihnen erhaltenen Xylenols eine Dibromverbindung vom Schmelzp. 176°. Da wir den grösseren Theil des uns zu Gebote stehenden Materials zur Darstellung des Methylaethers verwendet haben, so sind wir vorläufig nicht in der Lage, genauere analytische Resultate zu bringen.

Der Mesitol-Methylaether, $C^9H^{11}O.CH^3$, entsteht leicht, wenn man Mesitolkalium mit Jodmethyl bei 100° digerirt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 200—203° siedet. Sie besitzt einen ganz eigenthümlichen, piquanten Geruch, der mit dem des Anisols keine Aehnlichkeit hat. Die Procentzahlen für C und H liegen für den Methylaether dieser und der um 1 C niedrigeren Reihe so nahe bei einander, dass unsere Analysen des Aethers uns nicht entscheidend dafür sind, dass wir es wirklich mit einem Mesitol- und nicht mit einem Xylenolabkömmling zu thun haben.

---

1)

| | Theorie für Mesitol. | Versuch. | | Theorie für Xylenol. |
|---|---|---|---|---|
| C | 79.41 | 78.59 | 79.05 | 78.52 |
| H | 8.82 | 8.78 | 9.02 | 8.2 |

2) Wurz, Compt. rend. 66, 1086; Ann. Chem. Pharm. 147, 372.

3) Fittig und Hoogewerff, a. a. O.

Ein grosses Interesse würden die Oxydationsprodukte des Mesitols gewähren, da man möglicherweise zu einer isomeren Oxymesitylensäure gelangen könnte. Es ist uns bis jetzt indess nicht möglich gewesen, weder durch Behandeln mit Salpetersäure, noch mit Chromsäure gut charakterisirte Säuren zu erhalten.

Trotz der Verschiedenheit im Verhalten unseres Phenols und des Xylenols von Fittig und Hoogewerff gegen Brom scheint uns, dass die Verschiedenheit dieser beiden Körper noch einer eingehenderen Kritik zu unterwerfen sei, und wir schliessen diese vorläufige Mittheilung mit dem Bermerken, dass weitere Versuche zur Vergleichung des Xylenols und Mesitols im Gange sind.

---

## 17. A. W. Hofmann: Notiz über Mesidin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVI.)

Die Darstellung grösserer Mengen von Mesidin im hiesigen Laboratorium hat mich in den Stand gesetzt, eine Frage zu lösen, welche frühere Versuche aufgeworfen hatten.

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeit über Synthesen aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecul [1]) habe ich unter dem Namen Cumidin eine Base von der Zusammensetzung

$$C_9H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

beschrieben, welche sich in nicht unerheblicher Menge bei der Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid

$$C_6H_5(CH_3)_3NI = [C_6H_2(CH_3)_3]H_2N.HI$$

bildet.

Ich sprach schon damals die Meinung aus, dass sich dieser Körper mit dem durch Nitrirung und Amidirung von Mesitylen dargestellten primären Monamin als identisch erweisen würde. Damals hatte man diese Base nur in minimaler Menge zur Verfügung gehabt, so dass die Siedepunktbestimmung unterblieben war. Diese ist seitdem von Hrn. Ladenburg einerseits (226-227), von den HH. Ledoux und Biedermann andererseits (227) ausgeführt worden, und es hat sich ergeben, dass der Siedepunkt des Mesidins mit demjenigen der früher von mir unter dem Namen Cumidin untersuchten Base (225—226°) übereinstimmt. Der characteristische Geruch der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen, lässt ebenfalls über die Identität derselben keinen Zweifel.

Ich will hier ferner noch anführen, dass das Mesidin gerade

---

[1]) Hofmann, diese Berichte V, S. 704.

so wie das durch Methylirung aus dem Anilin gebildete Cumidin[1]) für sich bei der Einwirkung vom Sublimat, keine Spur von rothem Farbstoff liefert, dass aber augenblicklich die Bildung einer prachtvoll carmoisinrothen Substanz erfolgt, wenn ein Gemenge von Mesidin und reinem Anilin mit Quecksilberchlorid erhitzt wird.

Die Bildung dieser Farbstoffe, ebenso wie desjenigen, welcher beim Erhitzen von Xylidin und Anilin mit Oxydationsmitteln entsteht[2]), ist in den letzten Jahren des Oefteren, Gegenstand meiner Versuche gewesen. Die Annahme lag nahe, dass in diesen Fällen Homologe des Rosanilins gebildet würden, dass also mit Xylidin ein Farbstoff

$$C_{22}H_{23}N_3, H_2O$$

mit Cumidin ein Farbstoff

$$C_{24}H_{27}N_3, H_2O$$

entstehen werde.

Die rothen Farbstoffe, welche unter Mitwirkung des Xylidins und Cumidins entstehen, gleichen aber dem gewöhnlichen Rosanilin so vollständig in allen Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung — einige von Hrn. Nietzki mit dem Cumidinderivat ausgeführten Analysen haben fast genau die Zusammensetzung des Rosanilins gegeben —, dass ich zu der Annahme geneigt bin, dass bei der Oxydation kohlenstoffreicherer Amine als das Toluidin eine oder mehrere Methylgruppen verbrannt werden, so dass schliesslich ein und derselbe rothe Farbstoff entsteht. Die Zusammensetzung dieser hochgegliederten Körper weicht aber so wenig von einander ab, dass sich der endgültigen experimentalen Feststellung dieser Identität sehr grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen, und es daher vielleicht zweckmässig erscheint die Frage zunächst noch offen zu halten.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich auch die quadri- und quintimethylirten Phenylamine, die Basen

$$[C_6H(CH_3)_4]H_2N \quad \text{und} \quad [C_6(CH_3)_5]H_2N$$

untersucht und bei Gegenwart von Anilin aus denselben ebenfalls prachtvolle rothe Farbstoffe gewonnen habe.

---

## 18. A. W. Hofmann: Ueber das Eosin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVII.)

Vor Kurzem machte mich mein Freund Hr. Dr. Martius auf einen schönen, rothen Farbstoff aufmerksam, welcher seit letztem Sommer auf dem Markte erscheint und dessen reiche Tinte an das Rosanilin erinnert, aber doch mehr in's Granatrothe überspielt. Hr. Dr.

---

[1]) Vergl. diese Berichte V, S. 717.
[2]) Vergl. diese Berichte II, 879.

Martius hatte die Güte, mir eine Probe dieser merkwürdigen Substanz zur Untersuchung zu überlassen, wofür ich ihm zu bestem Dank verpflichtet bin.

Anfangs wurde der Körper einfach als neues Scharlachroth bezeichnet; später erfuhr ich durch Hrn. Martius, dass die Verbindung im Handel auch unter dem Namen Eosin gehe. Die tinctorialen Industrien haben bisher in der Namenbildung keine grossen Leistungen aufzuweisen; hier ist aber wirklich einmal ein guter Name (von Ἠώς die Morgenröthe) zu Tage gefördert worden.

Der Farbstoff, den ich erhielt, ist ein braunrothes Pulver, in welchem hier und da metallisch grün schillernde Flächen glitzern. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol löslich und die eigenthümliche Fluorescenz, welche die verdünnte Lösung zeigte, erinnerte mich lebhaft an den unter dem Namen Magdalaroth gehenden Naphtalinfarbstoff, welchen ich vor einigen Jahren untersucht[1]) und dem Rosanilin nahe verwandt gefunden hatte. Beim Verdampfen der Lösungen erschien auch der metallisch grüne Schiller, der für die Theerfarbstoffe so charakteristisch ist. Aber wenige Versuche waren hinreichend, die Auffassung zu beseitigen, dass hier ein Naphtalinfarbstoff von analoger Constitution, möglicher Weise durch Association von Naphtylamin mit anderen Aminen gebildet, vorliege. Das Eosin enthält keinen Stickstoff. Erhitzt man dasselbe, so entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure und im Rückstand bleibt Kohle, gemischt mit Bromkalium.

Es war zunächst von Interesse, einigen Aufschluss über die Gruppe zu gewinnen, der der neue Farbstoff angehört. Zu dem Ende wurde er mit Zinkstaub destillirt, wodurch reichliche Mengen von Benzol entstanden.

Versetzt man die Lösung des färbenden Kaliumsalzes in Wasser mit einer Säure, so fällt eine ziegelrothe Substanz, welche keine Spur von krystallinischer Textur zeigt. Diese Substanz, offenbar die Säure des Salzes, löst sich in Alkohol und Aether; die Lösungen krystallisiren aber nicht. Die Säure löst sich aber auch in Eisessig, obwohl spärlich, und aus dieser Flüssigkeit lassen sich Krystalle erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der beim Erkalten der heissgesättigten Lösung gewonnenen Krystalle wurden schliesslich ziemlich wohl ausgebildete, nur noch schwach gelb gefärbte Prismen erhalten, welche bei 100° getrocknet, nach der Formel:

$$C_{20}H_8Br_4O_5$$

zusammengesetzt sind.

Diese Formel findet eine vollkommene Bestätigung in der Analyse einer prachtvollen Bariumverbindung, welche man bei der Behandlung

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 374.

der rohen Säure mit Bariumcarbonat erhält. Die wohlausgebildeten, schwerlöslichen, goldgrün schimmernden Krystalle enthalten:

$$C_{20} H_6 Br_4 Ba O_5.$$

Das Silbersalz fällt als dunkelrothes, amorphes Pulver auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniumsalzes. Alle Versuche, dasselbe krystallisirt zu erhalten, scheiterten. Indessen liess die Analyse, obwohl der Schärfe ermangelnd, gleichwohl keinen Zweifel über die Formel: $C_{20} H_6 Br_4 Ag_2 O_5$.

Angesichts dieser Resultate liess sich kaum bezweifeln, dass hier ein Glied der wunderbaren Gruppe von Verbindungen vorliege, mit welchen Hr. Baeyer[1]) die Wissenschaft vor Kurzem bereichert hat. Der oben für die Säure gegebene Ausdruck ist die Formel eines vierfach gebromten Fluorescins, des Bromderivats eines Körpers also, welchen er durch Verschmelzung von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid gewonnen hat; und mit dieser Auffassung stimmen auch die eigenthümlichen Fluorescenzerscheinungen, welche das Eosin bietet.[2])

Zunächst mögen nun hier einige Versuche erwähnt werden, welche zur experimentalen Bethätigung obiger Auffassung angestellt wurden.

Die Kaliumverbindung wird durch Natriumamalgam, überhaupt durch Reductionsmittel rasch entfärbt. Das Reductionsproduct ist aber nicht einfacher Art, insofern neben der Wasserstoffaddition gleichzeitig ein theilweiser Ersatz des Broms durch Wasserstoff erfolgt. Die durch Säuren aus der alkalischen Lösung ausgefällte Substanz zeigte keine Neigung zum Krystallisiren und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Versetzt man die tiefroth gefärbte Lösung der Kaliumverbindung mit Kaliumhydrat, so geht die Farbe beim Erhitzen in schwarzviolett, in schwarzgrün und endlich in schwarzbraun über; man glaubt eine Lösung von Pyrogallussäure vor sich zu haben. Zusatz von Säure zu der Lösung nach längerem Kochen fällt eine gelbbraune Substanz aus, welche die ursprüngliche Säure nicht mehr enthält. Sie ist, da sie gleichfalls nicht krystallisirt erhalten werden konnte, als solche auch nicht näher untersucht worden. Dagegen giebt das saure Filtrat derselben an Aether einen krystallysirbaren Körper ab. Der nach dem Verdampfen des Aethers bleibende syrupartige Rückstand erstarrt nach einiger Zeit zu einer strahligen Krystallmasse. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gelingt es, schöne Krystallnadeln von dem unveränderlichen Schmelzpunkte 92—93° zu erhalten. — Die Substanz besitzt einen entfernt an Phenol erinnernden Geruch; sie ist löslich in Ammoniak und Natriumhydrat und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine

[1]) Baeyer, diese Berichte IV, 658.

[2]) In einer Note zu seiner Correspondenz vom 11. Dec. v. J. bemerkt bereits Hr. Gnehm von dem Eosin: es scheint mit den Baeyer'schen Farbstoffen verwandt zu sein.

schmutzig rothe Färbung. Die Analyse derselben (Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Brombestimmung) führte genau zu der Formel:

$$C_6 H_4 Br_2 O_2,$$

welche ein dibromirtes Resorcin darstellt. Es ist dies wahrscheinlich eine neue Substanz, wenigstens habe ich keine Angabe über dieselbe Verbindung finden können.

War das Eosin, wie es nach diesen Versuchen im hohen Grade wahrscheinlich geworden war, in der That das Phtaléin des dibromirten Resorcins, so musste die Phtalsäure in dem aus der alkalischen Lösung von der Säure ausgefällten, braunen, amorphen Körper enthalten sein. Beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure wird dieser Körper unter Entwicklung eines an Chlorpicrin erinnernden Geruchs rasch angegriffen, schliesslich hat sich bis auf kleine Mengen harziger Substanz die ganze Masse gelöst. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung scheiden sich grünlich weisse Flocken ab. Nimmt man dieselben sammt der in der Flüssigkeit gelösten Substanz mit Aether auf, so erkennt man in dem nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden krystallisirenden Rückstand unschwer die Anwesenheit verschiedener Körper. Nun ist es allerdings nicht gelungen, aus diesem Gemenge Phtalsäure darzustellen, wohl aber einen Körper, welcher die Eigenschaften der Nitrophtalsäure zeigt, was zuletzt auf dasselbe hinausläuft. Sie muss indessen durch die Analyse noch weiter identificirt werden.

Nach diesen Ergebnissen schien es nicht mehr zweifelhaft, dass der unter dem Namen Eosin im Handel vorkommende rothe Farbstoff wirklich das Phtaléin des Dibromresorcins ist, und es sind deshalb Spaltungsversuche mit Salzsäure, welche, soweit meine Beobachtungen reichen, vielleicht schneller zum Ziele führen dürften, nicht weiter verfolgt worden. Der Farbstoff zerfällt mit Salzsäure bei 150°.

Um jedoch diese analytischen Versuche noch durch eine Synthese zu vollständigen, musste das Eosin nach einem der aus der Untersuchung sich ergebenden Verfahren dargestellt werden. Dies schien um so mehr geboten, als die Formel des Resorcins noch zwei anderen isomeren Körpern angehört. Die Synthese liess sich ausführen durch Bromirung des Fluorescins:

$$C_{20} H_{12} O_3 + 4 Br Br = C_{20} H_8 Br_4 O_5 + 4 H Br$$

oder aber durch die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das Dibromresorcin:

$$2 C_6 H_4 Br_2 O_2 + C_8 H_4 O_3 = C_{20} H_8 Br_4 O_5 + 2 H_2 O.$$

Das erstere Verfahren schien jedenfalls das einfachere und es wurde zu dem Ende das Fluorescin nach dem Verfahren des Hrn. Baeyer dargestellt. Ich hatte diese Körpergruppe bisher nicht in den Händen gehabt und war erstaunt über die Leichtigkeit und Schön-

heit der Reactionen, in denen sie sich bilden. Kein Wunder, dass die Industrie nicht gezögert hat, von dem neuerschlossenen Gebiet alsbald Besitz zu ergreifen.

Ich hatte nur kleine Mengen Resorcin und Phtalsäure zur Verfügung, allein sie waren hinreichend, um im Laufe weniger Stunden eine erhebliche Menge von Fluorescin mit allen Eigenschaften, wie sie Hr. Baeyer beschreibt, zu erhalten. Versetzt man eine Lösung von Fluorescin in Eisessig mit ein Paar Tropfen Brom, so wird letzteres augenblicklich fixirt. Wasser bringt nunmehr in dieser Lösung einen röthlichen Niederschlag hervor, welcher sich in Ammoniak und verdünnter Natronlauge mit der prachtvollen, das Eosin characterisirenden, granatrothen Farbe löst. Auf Zusatz einer reichlichen Menge von Wasser zeigen sich die unverkennbaren Fluorescenzerscheinungen des Eosins, zumal die accessorische rosenrothe Tinte, welche dem nicht gebromten Körper abgeht. Die Lösung des röthlichen Niederschlags in heissen Eisessig liefert beim Erkalten genau dieselben gelblichen Prismen der Säure, welche aus dem Handelsprodukt erhalten worden waren.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne dankend der sehr werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir ein talentvoller junger Chemiker, Hr. Julius Uppenkamp, Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

---

## 19. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Buchenholztheeröls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXVIII.)

Vor einiger Zeit bin ich bei der Untersuchung einiger hochsiedender Bestandtheile des Buchenholztheers auf einige phenolartige Verbindungen gestossen, welche sich durch die Leichtigkeit charakterisiren, mit der sie sich bei der Oxydation in krystallisirte Produkte verwandeln[1]). Die Fortsetzung dieser Untersuchung ist durch die Schwierigkeit der Beschaffung des geeigneten Materials für die Darstellung der Verbindungen verzögert worden. In letzter Zeit bin ich aber durch die Güte meines Freundes, des Hrn. Prof. Fresenius, sowie des Hrn. Dr. F. Rümpf in Frankfurt a. M. mit reichlichen Quantitäten der hochsiedenden Rohsubstanz versehen worden, so dass ich es unternehmen konnte, den Fragen, welche diese Körper anregen, weiter nachzugehen. Es sei gestattet, schon heute der Gesellschaft einige neuere Beobachtungen über diese Verbindungen vorzulegen.

Ich habe bereits früher angeführt, dass sich aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers eine bei 270° siedende Flüssigkeit isoliren lässt, welche sich mit Kaliumbichromat in den schönen Körper

---

[1]) Hofmann, diese Ber. VII, 78.

verwandeln lässt, welchen Hr. Liebermann vor einiger Zeit unter dem Namen Cörulignon beschrieben hat. Es wurde aber gleichzeitig, erwähnt, dass neben dem Cörulignon in diesem Oxydationsprocess eine prachtvolle, in langen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung auftritt, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe auflöst. Durch häufiges Fractioniren und mehrfaches Umkrystallisiren des aus dem ganz hochsiedenden Antheile dargestellten Natriumsalzes ist es mir nunmehr gelungen, ein bei 285° siedendes Oel zu isoliren, welche bei der Oxydation keine Spur von Cörulignon mehr giebt, dagegen reichliche Mengen des gelben Körpers liefert. Das hochsiedende Oel hat nach mehrfachen Analysen die Zusammensetzung

$$C_{11} H_{16} O_3,$$

welche Formel durch die Untersuchung eines schönen bei 108—109° schmelzenden Bromderivats

$$C_{11} H_{14} Br_2 O_3$$

gestützt wird.

Das gelbe Oxydationsproduct ist eine chinonartige Verbindung. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_8 H_8 O_4$$

ausgedrückt. Mit Reductionsmitteln behandelt, geht dasselbe in einen Hydrokörper $C_8 H_{10} O_4$ über, welcher in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Die Umwandlung und Rückbildung des Chinons geht so leicht von statten, dass sich der Process quantitativ verfolgen liess und eine Molekularbestimmung des Chinons gestattete.

Brom verwandelt das Chinon in prachtvolle, rothe, bei 175° schmelzende Krystalle, welche nach der Formel:

$$C_8 H_6 Br_2 O_4$$

zusammengesetzt sind.

Das gelbe Chinon gewinnt ein erhöhtes Interesse durch die Mittheilung, welche Hr. Fittig der Gesellschaft in der heutigen Sitzung über ein aus dem Mesitylendiamin gewonnenes Chinon gemacht hat. Die von demselben beschriebenen Verbindungen haben die Formeln:

$$C_8 H_6 O_3, \text{ und } C_8 H_{10} O_3$$

welche sich von den Formeln meiner Körper nur durch 1 Atom Sauerstoff unterscheiden, welches sie weniger enthalten.

Ich begebe mich für heute jeder Interpretation der oben beschriebenen Substanzen, da ich diese Untersuchung, bei welcher ich gleichfalls von Hrn. Jul. Uppenkamp mit grossem Eifer und Geschick unterstützt worden bin, noch etwas weiter zu führen gedenke.

Ich habe bei dieser Arbeit begreiflich auch die ältere Literatur über den Buchenholztheer sorgfältig durchgesehen. Beim Durchlesen der Reichenbach'schen Arbeiten kann man sich alsbald nicht der Ueberzeugung verschliessen, dass das Cörulignon mit dem Reichenbach-

schen Cedriret identisch ist. Hr. Liebermann, dem ich diese Bemerkung mittheilte, weil er in seiner Abhandlung[1]) die erste Beobachtung des Cörulignon Hrn. Lettenmayer zuschreibt, machte mich darauf aufmerksam, dass Reichenbach auch bereits von anderer Seite, namentlich von Hrn. C. Marx Gerechtigkeit geworden ist. Diese Notiz ist indessen, da sie einem Localblatt[2]) abgedruckt, nur durch Wagner's Jahresbericht[3]) zugänglich geworden ist, nur wenig bekannt geworden, und Reichenbach verdient um so mehr als Entdecker des Cörulignon proclamirt zu werden, da er die Körper mit einer Präcision beschrieben hat[4]), welche nichts zu wünschen übrig lässt. In seiner Abhandlung ist das Cedriret in der That so anziehend geschildert, dass es nur zu verwundern ist, wie ein Körper von so reizenden Eigenschaften dreissig Jahre lang unbeachtet bleiben, man möchte sagen in Vergessenheit gerathen konnte.

---

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. CLXIX, 221.

[2]) C. Marx, Würtembergisches Gewerbeblatt 1874, No. 8, 85.

[3]) Wagner, Jahresb. 1872, 827.

[4]) Berzelius giebt in seinem Jahresbericht (XV 408) die Beobachtungen Reichenbach's über das Cedriret in folgenden Worten: Reichenbach hat aus den Produkten der trockenen Destillation noch einen Körper dargestellt, dem er den Namen Cedriret beigelegt hat. Er ist nicht als solcher fertig in den Empyreumaten enthalten, sondern er entsteht aus einem anderen Stoffe während der Behandlung. Kleine Proben von diesem Stoffe zeigte Hr. Reichenbach bei der Versammlung der Naturforscher in Prag vor. Das Cedriret wird nur in kleinen Mengen erhalten, und seine Darstellung erfordert diejenige Uebung in der Behandlung und Erkennung der Brenzstoffe, worin der Entdecker seine Meisterschaft so vielfach bewährt hat.

Das rectificirte Brandöl, welches durch Umdestillirung des Theers von Buchenholz erhalten wird, wird mit kohlensaurem Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden vom ungelösten entfernt und mit Essigsäure gesättigt. Es scheidet sich hierbei ein Theil Oel aus, ein anderer wird durch Destillation des essigsauren Kali's erhalten. Wenn ungefähr ein Drittel übergangen ist, so prüft man, ob das nun übergehende mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt. Sobald dieses geschieht, sammelt man das folgende getrennt auf. Alle leicht Sauerstoff abgebende Substanzen bringen diese rothe Färbung im Destillat hervor, wie zum Beispiel chromsaures Kali mit Weinsäure versetzt. Bei Zusatz dieser Stoffe entsteht nach fünf Minuten ein rother, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam daraus absetzt und alsdann die Flüssigkeit farblos hinterlässt. Auch der Sauerstoff der Luft bringt diese Veränderung hervor. Dieser Stoff ist nun das Cedriret, welcher Name aus *Cedrium*, Theerwasser, und *rete*, Netz, zusammengesetzt ist, weil die Krystalle auf dem Filtrum sich wie ein Netz gruppiren. Das Cedriret hat folgende Eigenschaften. Es krystallisirt in feinen, rothen Nadeln, lässt sich anzünden und verbrennt mit lodernder Flamme ohne Rückstand. Es schmilzt nicht, zersetzt sich schon bei gelinder Hitze und wird in höherer verkohlt. Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigoblauer Farbe auf. Beim Erwärmen des Gemisches findet Bräunung und Zersetzung Statt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, allen Aethern, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Eupion, Pikamar, Steinöl, Mandelöl und vielen anderen Flüssigkeiten. Kreosot löst es mit Purpurfarbe auf, und es wird durch Alkohol wieder daraus krystallinisch gefällt. Diese Lösung in Kreosot wird sowohl durch Sonnenlicht als Erhitzung zersetzt, und das Cedriret zersetzt und gelb gefärbt. Reichenbach glaubt, dass dieses Verhalten zu Kreosot den Schlüssel geben werde zu den vielen am Theer und dessen Producten beobachteten Farbeveränderungen.

## 20. C. Liebermann: Zur Identität von Cörulignon und Cedriret

(Eingegangen am 14. Januar.)

In der im vorliegenden Hefte befindlichen Mittheilung weist Hr. Prof. Hofmann darauf hin, dass die Entdeckung des Cörulignons, welche ich in meiner Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand Hrn. Lettenmayer zugeschrieben habe, Reichenbach zukomme, dessen Cedriret[2]) mit dem Cörulignon identisch sei. Ich bemerke von vorn herein, dass diese Auffassung jetzt als die einzig berechtigte erscheint.

Anders verhielt es sich zur Zeit meiner Bearbeitung der fraglichen Substanz. Reichenbach giebt allerdings einige charakteristi- Eigenschaften derselben an, beschreibt sie aber als einen rothen Niederschlag, während sie in der Form, wie sie mir damals vorlag, dunkelstahlblau bis violett war (siehe m. Abh. S. 221—223 und 229, auch Hofmann [diese Berichte 1874, S. 78] bezeichnet sie als violett) und auch in der That die Bezeichnung roth unrichtig ist. Gerade eine richtige Angabe Reichenbach's musste das Cedriret vom Cörulignon durchaus verschieden erscheinen lassen. Nach Reichenbach entsteht nämlich das Cedriret aus einem hochsiedenden Oele, während ich damals vollkommen berechtigt war, das gut krystallisirende, erst gegen 190° schmelzende und daher durchaus nicht als Oel erhaltbare Hydrocörulignon für die Muttersubstanz des Cörulignons zu halten (meine Abh. S. 233). Ferner war Reichenbach's Substanz aus dem Theer, Lettenmayer's aus der Essigsäure erhalten worden. Ich erinnere nun daran, dass es mir nicht gelang (m. Abh. S. 233), in dem damals zu meiner Verfügung stehenden Buchentheercreosot den Cörulignon erzeugenden Körper aufzufinden, und dass es bezüglich des Cedrirets früher Völckel[3]) u. A., die sich mit dem Buchentheer beschäftigt hatten, ebenso ergangen war. Ich hielt daher Reichenbach's Cedriret, wenn existirend, für einen dem Cörulignon vielleicht verwandten, aber sicher von ihm verschiedenen Körper, und es erklärt sich so, wie leider bei der Abfassung der Abhandlung auch die Erwähnung des Cedrirets vergessen werden konnte.

Seitdem ein glücklicher Umstand Hofmann in den Besitz des richtigen, hochsiedenden Antheils des Buchenholztheers gelangen liess, und somit ein dem Reichenbach's identisches Oel der Cörulignonbildung zu Grunde gelegt werden kann, ist auch für mich kein Zweifel an der Identität von Cörulignon und Cedriret mehr vorhanden. Ich hätte hierauf schon früher aufmerksam gemacht, hätte ich nicht gehofft, gelegentlich einer andern von Reichenbach beschriebenen

---

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 169, 221.
[2]) Berzellius Jahresber. Bd. 15, 408.
[3]) Ann. d. Chem. Bd. 87, 311.

Substanz demnächst auf den Gegenstand zurückkommen zu können. Ein Grund zur Beschleunigung meiner Berichtigung war deshalb nicht mehr vorhanden, weil Marx in dem Hinweis auf die Identität von Cörulignon und Cedriret mir bereits zuvorgekommen und seine Notiz in den vielgelesenen Wagner'schen Jahresbericht[1]) übergegangen war.

---

# Correspondenzen.

## 21. H. Schiff, aus Florenz, den 8. Januar 1875.

Eine ausführliche Untersuchung für die Ausdehnungscoefficienten des Phosphors im festen und flüssigen Zustand ist von Pisati und De Franchis (*Gazz. chim.*) veröffentlicht worden. Ohne auf die zahlreichen dilatometrischen Bestimmungen und die daraus berechneten Tabellen näher einzugehen, begnüge ich mich damit, hier nur einige speciell für den Chemiker interessante Daten wiederzugeben. Der Schmelzpunkt des Phosphors wurde zu 44°.4 bis 44°.5 und dessen Siedepunkt bei 762$^{mm}$ Druck zu 278°3 bestimmt. Aus der Tabelle über das spec. Gewicht entnehme ich folgende Angaben:

| Fest. | | Geschmolzen. | |
|---|---|---|---|
| bei 0° | 1.83676 | bei 40° | 1.74924 |
| - 20° | 1.82321 | 100° | 1.69490 |
| - 44° | 1.80681 | - 200° | 1.60270 |
| | | - 280° | 1.52867. |

Das Volumverhältniss zwischen festem und flüssigem Phosphor wurde bei 40° = 1.03446 und bei 44° = 1.0504 gefunden. H. Kopp hatte früher für 44° 1.0343 angegeben. Das Volum des festen Phosphors bei t° bezogen auf dasjenige bei 0° ist ausgedrückt durch:

$$V_t = V_0 + 0.000200t + 0.000000115t^2.$$

Für den flüssigen Phosphor zwischen 50° und 280°, bezogen auf die Anfangstemperatur, hat man:

$$V_t = V_{50} + 0.0002969\,(t-50) + 0.0000002115\,(t-50)^2.$$

Als mittleren Ausdehnungscoefficienten K für 1° ergiebt sich für festen Phosphor:

$$K = 0.0003674 + 0.000000211\,t$$

und für flüssigen von 50° an aufwärts:

$$K = 0.0005167 + 0.000000370\,(t-50).$$

Es ergiebt sich hieraus der folgende Vergleich:

---

[1]) Wagner's Jahresber. f. 1873, S. 328.

| | Pis. u. De Fr. | H. Kopp. |
|---|---|---|
| fest zwischen 0 und 40° | 0.000376 | 0.000383 |
| flüssig. zw. 50 und 60° | 0.000520 | 0.000506. |

Eine frühere Angabe von Schroetter, dass der geschmolzene Phosphor bei 44° eine höhere Dichte (1.88) habe als der feste bei 10° (1.83) erklärt sich aus der unter Contraction vor sich gehenden theilweisen Umwandlung in rothen Phosphor. Die Autoren geben an, durch welche Vorsichtsmassregeln sie diese Fehlerquelle auf ein Minimum reducirt haben.

Auch aus einer Abhandlung von Pisati und Paterno über die Brechungsindices von Benzol, Cymol und Thymol kann ich hier nur wenige Angaben entnehmen. Die Präparate sind dieselben, von welchen früher (diese Berichte VII, 82) die Dichten bestimmt worden sind. Für Cymol aus Cuminalkohol und aus Kampher stimmen die mittleren Werthe sehr nahe mit dem Mittel der im Jahre 1873 von Gladstone gemachten Angaben. Für Thymolacetet

$$C_{10}H_{13}(C^2H^3O)O$$

aus natürlichem Thymol (A) und aus Cymothymol (B) wurde gefunden:

| | Für A. | Für B. |
|---|---|---|
| Spec. Gewicht bei 0° | 1.009136 | 1.010680 |
| - - - 100° | 0.924240 | — |
| Siedepunkt bei 758$^{mm}$ | 244°.7 | 245°.8 |
| Brechungsindex für D. | 1.490738 | 1.491281. |

Für Methylthymol $C^{10}H^{13}(CH^3)O$ aus beiden Thymolen wurde erhalten:

| | für A. | für B. |
|---|---|---|
| Spec. Gewicht bei 0° | 0.953898 | 0.954314 |
| - - - 100° | 0.869281 | 0.870459 |
| Siedepunkt bei 761$^{mm}$ | 216°.7 | 216°.8 |
| Brechungsindex für D. | 1.502400 | 1.501894. |

Die Verfasser glauben nicht annehmen zu dürfen, dass die gefundenen Differenzen Versuchsfehlern zuzuschreiben seien, sofern deren Grenze ziemlich überschritten wird. Sie schliessen auf eine Isomerie beider Thymole, wie solche auch durch das Verhalten der beiden Thymolsulfosäuren bestätigt wird.

Brugnatelli und Pelloggio (*Gazz. chim.*) finden, dass Schwefel in Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat viel leichter oxydirt werde, wenn man ersteren in Schwefelkohlenstoff oder Benzol gelöst anwende und das Gemenge gut durchschüttele. Sie treten gegen die Behauptung Pollacci's auf, dass die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft erfolge. Wird die Mischung in durch Quecksilber abgeschlossenen oder hermetisch geschlossenen Gefässen erwärmt, so erfolgt keine Sauerstoffabsorbtion, andrerseits wird beim Durchleiten

von Sauerstoff durch die kochende Benzinlösung, aber in Abwesenheit von Wasser, keine nennenswerthe Menge von Schwefel oxydirt. Sie haben sich überzeugt, dass der Bildung von Schwefelsäure stets diejenige von Pentathionsäure oder unterschwefliger Säure vorhergehe, und dass die Bildung dieser Säuren einer Wasserzetzung zuzuschreiben sei.

Nach A. Casali (*Gazz. chim.*) kann ein sehr hübsches Chromgrün einfach und billig durch starkes Ausglühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Kaliumbichromat und 3 Th. gebranntem Gyps erhalten werden. Die Reaction erfolgt unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$2\,Cr^2K^2O^7 + 3\,CaO^4 = 2\,Cr^2O^3 + 2\,SK^2O^4 + 2\,CaO + 3\,O^2.$$

Die geglühte Masse wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das so erhaltene Chromgrün fixirt sich leicht auf Gewebe und genügt allen Anforderungen der Technik.

Um Fuselöl im Alkohol nachzuweisen, soll man nach C. Bettelli (*Gazz. chim.*) 5 CC. Alkohol mit 6—7 Vol. Wasser verdünnen und mit 15—20 Tropfen Chloroform gut durchschütteln. Das Chloroform hinterlässt beim Verdunsten das etwa vorhanden gewesene Fuselöl, und letzteres kann dann durch den Geruch und durch Aetherification mittelst einer geringen Menge von Schwefelsäure und Alkaliacetat erkannt werden. In dieser Weise soll noch $\frac{1}{2}$ per mille Fuselöl im Alkohol nachgewiesen werden können.

In diesen Berichten VII, 781 habe ich zwei Formeln mitgetheilt, um die Kohlenstoffprocente älterer Analysen in solchen Fällen zu corrigiren, in welchen die Originaldaten der Analyse nicht zu Gebote stehen. Auf mehrmalige Anfragen bezüglich der Entwicklung dieser Formeln, habe ich dieselbe in der *Gazz. chim.* angegeben. Mit C = 75.854 (Lieb. u. Redt.) enthielte die Kohlensäure 27.5 pCt. C, während die mit C = 75 nur 27.27 pCt. C enthält. In Kohlenstoffprocenten, welche mit C = 75.854 berechnet wurden, entspricht also je 27.5 Theilen Kohlenstoff eine Quantität $CO^2$, welche mit C = 75 nur auf je 27.27 Theile Kohlenstoff geführt hätte. Hieraus ergiebt sich für die Beziehung zwischen den früher berechneten (= carb.) und den corrigirten (= carb. corr.) Kohlenstoffprocenten die Proportion:

carb.: carb. corr. = 27.5 : 27.27

und daraus die mitgetheilte Formel:

log. carb. corr. = log. carb. — 0.00357.

Mit dem Atomg. C = 76.438 (Berz.) enthielte die Kohlensäure 27.65 pCt. C. Für die Correction gelangen wir also zur Proportion:

carb.: carb. corr. = 27.65 : 27.27

und daraus zur Formel:

log. carb. corr. = log. carb. — 0.00598.

Werden die im Laufe der letzten 60 Jahre ausgeführten Analysen

der Gerbsäure und ihrer Salze auf die Formel $C^{14}H^{10}O^{9}$ der Digallussäure bezogen, so ergiebt sich eine Uebereinstimmung der Salze unter sich und mit unserer heutigen Anschauung über Salzformeln, wie sie keine der bis jetzt aufgestellten Gerbsäureformel dargeboten hat. Eine hierauf bezügliche Mittheilung in der *Gazz. chim.* wird alsbald ausführlicher in den Annalen veröffentlicht werden.

G. Campani (Siena) giebt in einer Inauguralrede „*L'odierno concetto chimico dei corpi*" einen kurzen Rückblick über die Entwicklung des Begriffes des chemischen Moleküls seit Anfang di ses Jahrhunderts

Der Jahresbericht pro 1874 der önologischen Versuchsstation zu Asti enthält zahlreiche Analysen piemontesischer Weine, ferner Untersuchungen über Weingährung und Vorschläge zur quantitativen Bestimmung einzelner Weinbestandtheile. Auf die vorgeschlagenen analytischen Methoden werde ich in einer späteren Correspondenz zurückkommen.

---

## 22. A. Henninger, aus Paris, 11. Januar 1875.

Am 24. December fand die jährliche feierliche Sitzung der Academie statt, in der Hr. Dumas eine sehr eloquente und erhabene Gedenkrede auf

Arthur August de la Rive,

*associé étranger de l'Académie* hielt.

In derselben Sitzung wurden auch die zahlreichen Preise der Academie vertheilt, von denen folgende der Chemie zu Theil wurden.

Preis Jecker (für organische Chemie) für das Jahr 1872 Hrn. E. Jungfleisch. Preis Jecker für das Jahr 1873 Hrn. Aimé Girard. Preis Lacaze für das Jahr 1873 Hrn. Ch. Friedel.

### Akademie, Sitzung vom 4. Januar.

Hr. M. Paulet beschreibt die Veränderungen, welche mit Kupfervitriol injicirte Eisenbahnschwellen nach 10—12-jährigem Liegen erlitten. Die Schwellen sind gewöhnlich kupferfrei, da dieses Metall nach und nach durch die kohlensäurehaltigen Wasser fortgeführt worden; dagegen enthalten sie viel kohlensauren Kalk und ziemlich beträchtliche Mengen Eisen in unlöslicher Form. Die Veränderungen sind sehr bedeutend an den Stellen, wo die Schienen aufgelegen haben; das Holz hat hier bis zu einer ziemlich grossen Tiefe eine braune Farbe angenommen und ist ganz morsch geworden. Seine Dichte ist auf 0.38 gesunken. Es enthält Stickstoff und bedeutende Mengen Eisen und Calciumcarbonat und löst sich in Kalilauge auf.

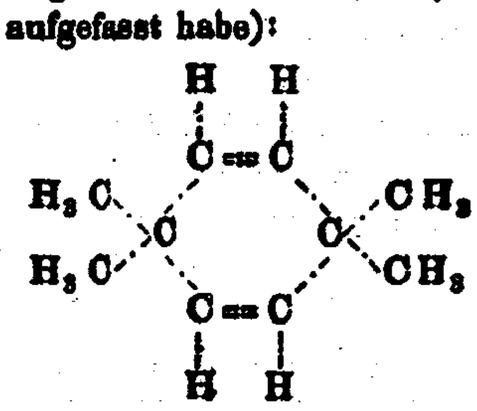
Hr. A. Leclerc zeigt, dass beim Keimen der Gerste keine Occlusion von Stickstoff im Anfange des Keimprocesses stattfindet, wie De-

hérain und Landrin angegeben hatten, und dass sich andererseits kein Stickstoff beim Keimprocesse entwickelt. Wenn man eine Zunahme an diesem Gase beobachtet, so ist dieselbe immer durch die Zersetzung einiger Körner bedingt, welche nicht keimen; der Stickstoffgehalt der letzteren nimmt genau um so viel ab, als das Stickstoffvolumen zugenommen hat.

Hr. D. Gernez beschreibt einige Versuche über übersättigte Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. Werden solche Lösungen in von der anhängenden Gasschicht befreite Gefässe (durch Waschen mit Kalilauge, siedendem Wasser und Alkohol) gebracht, so lassen sie sich lange in übersättigter Form aufbewahren und geben auch im luftverdünnten Raume nur langsam ihr Gas ab. Die oberen Schichten verlieren das Gas, während die unteren häufig übersättigt bleiben. Bringt man in die übersättigten Gaslösungen eine poröse Substanz oder einfach einen Körper der Luft oder ein anderes von dem Gase der Flüssigkeit verschiedenes Gas in die Lösung einführen kann, so entweicht der Ueberschuss an Gas und zwar häufig mit grosser Heftigkeit.

Hr. G. Hinrichs, sich auf die Principien seiner Molekularmechanik (*The Principles of Chemistry and molecular Mechanics, Davenport, Iowa (U—S)* 1874) stützend, leitet aus der specifischen Wärme des Benzoldampfes (29.26 für $C_6H_6$) den Schluss ab, dass das Benzol eine ringförmige Constitution besitzt, und zwar, dass die Kohlenstoffatome ein Sechseck bilden, welches nicht ganz regelmässig ist, sondern 3 längere und 3 etwas kürzere Seiten besitzt, welche mit einander abwechseln.

Aus seiner Theorie leitet er auch eine Formel des Terebens ab, deren Projection er folgendermassen darstellt (wenn ich seine graphische Formel richtig aufgefasst habe):




Es ist mir nicht möglich, auf die Abhandlung näher einzugehen und es zu versuchen, dieselbe zusammenzufassen, da die Grundzüge der Theorie des Hrn. Hinrich's mir leider bis jetzt unbekannt sind. Ich bedaure dies um so mehr, als annehmbare Hypothesen über die gegenseitige Stellung der Atome der Moleküle im Raume, über ihre Bewegungen, mit einem Worte über Atommechanik, einer lobenswerthen Anerkennung würdig sind; sie bringen uns immer etwas

näher dem höchsten Ziele der Chemie, der mathematischen Begründung unserer Wissenschaft.

Hr. E. Demarçay berichtet über die Titansäureäther; vermischt man langsam 1 Mol. Titanchlorid mit 4 Mol. absolutem Alkohol und erhitzt nach Aufhören der Salzsäureentwicklung in luftverdünntem Raume auf 80—100°, so erhält man eine weisse Masse, welche in heissem Alkohol leicht löslich ist und beim Erkalten in schönen Krystallen anschiesst. Der neue Körper giebt die Formel

$$TiCl_3 (OC_2 H_5) HCl,$$

kann daher als ein Chlorhydrat des Trichlorhydrins von Friedel

$$TiCl_3 . OC_2 H_5$$

betrachtet werden. Er schmilzt bei 105—110° und wird durch Wasser leicht zersetzt. Alkohol erzeugt in der Hitze eine weisse Masse, welche vielleicht ein Polytitansäureäther ist.

Versetzt man die alkoholische Verbindung mit einer Lösung von Natriumalkoholat, so scheidet sich Chlornatrium aus, und die alkoholische Flüssigkeit liefert beim Eindampfen lange, nadelförmige Krystalle, die $Ti (OC_2 H_5)_4$ enthalten.

Der Titansäureäther ist sehr leicht veränderlich und giebt in Berührung mit Wasser augenblicklich Titansäurehydrat.

Hr. E. Grimaux legt der Academie den Schluss seiner Untersuchungen über die Ureïde der Brenztraubensäure vor und beschreibt heute einige Polyureïde, welche beim Erhitzen von überschüssiger Brenztraubensäure mit Harnstoff auf 100° entstehen.

Werden gleiche Theile beider Substanzen angewendet, so erhält man einen in langen verschlungenen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich erst in ungefähr 250 Theilen siedenden Wassers auflöst. Derselbe enthält $C_9 H_{12} N_6 O_5$, ist folglich das Dipyrotraubensäuretriureïd:

$$2 C_3 H_4 O_3 + 3 CON_2 H_4 = C_9 H_{12} N_6 O_5 + 4 H_2 O.$$

Dieselbe Verbindung entsteht neben Harnstoff, wenn man Pyrouril mit verdünnter Salzsäure behandelt:

$$2 C_5 H_8 N_4 O_3 = CON_2 H_4 + C_9 H_{12} N_6 O_5.$$

Das Triureïd löst sich leicht in Alkalien und alkalischen Erden, mit denen es nur sehr lose Verbindungen einzugehen scheint; schwache Säuren, selbst Kohlensäure fällen es wieder aus. Mit Barytwasser einige Minuten zum Sieden erhitzt, wird es in Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyrouril gespalten.

$$C_9 H_{12} N_6 O_5 + 2 H_2 O = CON_2 H_4 + C_3 H_4 O_3 + C_5 H_8 N_4 O_3$$

Mit Salpetersäure oxydirt, liefert es wie das Pyrouril Nitropyrotraubensäuremonoureïd.

Erhitzt man 2 Th. Brenztraubensäure mit 1 Th. Harnstoff, so entsteht ein in Wasser ganz unlöslicher Körper, welcher sich nach

vorhergehenden Aufquellen langsam in Alkalien auflöst. Derselbe enthält $C_{15}H_{14}N_6O_8$ und erzeugt ein Ammoniaksalz

$$C_{15}H_{12}N_6O_8(NH_4)_2,$$

dessen Lösung durch Säuren, selbst Kohlensäure, sowie durch Kalk- oder Barytwasser und Metallsalze gefällt wird.

Dieses Tetrapyrotraubensäuretriureïd ist sehr beständig und wird weder durch Salpetersäure noch Königswasser angegriffen.

Bei der Bereitung der Verbindung $C_9H_{12}N_6O_5$ erhält man eine gewisse Menge einer in Wasser unlöslichen Substanz, welche sich in den Alkalien auflöst, ohne vorher aufzuquellen, in ihren übrigen Eigenschaften sich der vorhergehenden Verbindung aber nähert. Dieselbe enthält $C_{13}H_{16}N_8O_7$ und entsteht nach der Gleichung:

$$3C_3H_4O_3 + 4CON_2H_4 = C_{13}H_{16}N_8O_6 + 7H_2O.$$

Hr. Rabukau hat in dem frischen Magensafte als Säure nur Salzsäure und keine Milchsäure auffinden können.

---

## 23. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 214. Heft 5.)

Fischer, F. Ueber Leichenverbrennung und Friedhöfe. S. 382.
Wolters, W. Ueber das Treiben der Cemente. S. 392.
Volhard. Ueber eine neue Methode der massanalytischen Bestimmung des Silbers S. 398.
Schlösing. Ueber die Absorption des Ammoniaks der Luft durch die Pflanzen. S. 404.
Musculus. Ueber das lösliche Stärkemehl. S. 407.

### II. Comptes rendus.

(No. 25.)

Berthelot. Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène. p. 1485.
Grimaux, E. Sur le uréides pyruviques: synthese de l'acide parabanique. p. 1478.
Boisbaudran, Lecoq de. Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome. p. 1491.
Terreil, A. Préparation des sels de nickel pure au moyen du nickel du commerce. p. 1495.
Bourgoin, E. Action du chlore sur le perbromure d'acétylène. p. 1497.
Jacquemin, E. Recherches toxicologique du cyanure de potassium en présence des cyanures doubles non toxiques. p. 1499.
Birot, J. Recherches sur les albumines pathologiques, les zymases, les moyens de doser l'albumine, la nature de la couenne de l'ascite et l'altérabilité des matières albuminoïdes. p. 1503.
Pisani, F. Analyse d'une météorite tombée dans la province de Huesca, en Espagne. p. 1507.

### III. Bulletin de la societé chimique de Paris.

(T. XXIII. No. 1.)

Girard, Ch. Action des chlorures à radicaux alcooliodes sur les monamines secondaires. p. 2.

## IV. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. IX. e X.)



## V. Annales de Chimie et de Physique.

(V. sér. Juillet 1874. T. II.)



(V. sér. Août 1874. T. II.)



(V. ser. Sept. 1874. T. III.)



(V. sér. Oct. 1874. T. III.)

Fissandier, Gaston. Les poussières atmospheriques.
Noble, Capitaine et F. A. Abel. Recherches sur les corps explosibles: Explosion de la poudre.

(V. sér. November 1874. T. III.)

Stass, J. S. Recherches de statistique chimique au sujet du chlorure et du bromure d'argent.
Tiemann, F. et Haarmann. Recherches sur la coniférure. Formation artificielle du principe aromatique de la vanille.
Pierre, St. Observations relatives au gelées de printemps.
Jacquemin, E. De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins.
Béchamp. Sur la matière rouge colorante du sang.
Boussingault. Du concours de roches volcaniques à la formation et à la fertilité de la terre végétale.
Bourgoin, Edm. Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tetrabromé.
Smith, Lawrence. Sur la warwickite.
Smith, Lawrence. Curieuse association de grenat, d'idocrase et de datolithe.

## VI. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

(XXII. Bd. Lief. 8 und 8.)

Nichts Chemisches.

## VII. Annales des mines.

(T. V. 1re. livr. d. 1874.)

Burthe. P. L. Notice sur les minerais de plomb argentifère de l'Utah et leur traitement métallurgique en 1873.

(T. V. 2me. livr. d. 1874.)

Romilly, Worms de. Note sur le procédes d'extraction des minerais dans les mines.
Burthe, P. L. Notice sur les gisements des minérais d'argent, leur exploitation et leur traitement métallurgique aux Etats unis.

(T. VI. 4me. livr. de 1874.)

Burthe, P. L. Notice sur les gisements des minerais d'argent, leur exploitation et leur traitement métallurgique aux Etats-Unis.
Henry, A. Memoire sur la fabrication du fer, de l'acier puddlé et de l'acier fondu au four rotatif Pernot, à l'usine de St. Chamond.
Henwood, Will. Sory. Remarques sur le minerai d'étain détritique du Cornwall.

## VIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1874.

(No. 49—52.)

Simmersbach, F. M. Die gesetzlichen Schutzvorschriften für Bergarbeiter.
Faskin. Ueber den Gasofen von Bicheroux.
Ingerholl's Gesteins-Bohrmaschine. Ersatz der Wölbungen durch eiserne Träger in Schacht „Füllatero" zu Pribram.
Hunt und Douglas Kupfergerinnungsprocess.
Bodmer. Granulirung des Roheisens. Tunnerfeier in Berben.
Hartmann. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten. Neues Reagens bei der Amalgamation.
Courtis. Die Wyandotte-, Silberschmelz- und Raffinirwerke in Michigan.
Martin. Bessemerprocess zur Königin-Marienhütte bei Zwickau.
Durfee. Zusammensetzung des Bessemerroheisens.
Blake. Ueber das hydraulische Schmieden.

---

**Nächste Sitzung: Montag, 25. Januar.**

## Sitzung vom 25. Januar 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

---

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident macht der Gesellschaft Mittheilung von dem Tode ihres Mitgliedes Hrn. Max Mey, welcher am 2. Januar zu Davos an der Lungenschwindsucht starb. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren seines Andenkens von ihren Sitzen.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Paul Kachel, Apotheker in Reutlingen (Würtemberg),
Aug. Bantlin, Universitätslaboratorium in Tübingen,
G. Müller in Wienenden bei Stuttgart,
Dr. Max Scheid, } Universitätslaboratorium
Dr. Stern, stud. chem., } in Freiburg i./Br.,
Dr. von Nendtwich, Professor der Chemie in Buda-Pest,
Julius Cyriax, 7 New Basinghall Street, London,
Dr. Oscar Szontagh, I Graben 13 in Wien.

Hr. Oppenheim überreicht für die Bibliothek die erste Lieferung der im Auftrage der K. Bairischen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen „Allgemeinen Deutschen Biographie", für welche ihm die Verfassung kurzer Notizen über verstorbene, bekanntere deutsche Chemiker übertragen sei. Wenn Mitglieder unserer Gesellschaft ihn hierbei durch Mittheilungen unterstützen wollten, so werde er sich zu grossem Danke verpflichtet fühlen. Dem Leser werde sich die Bemerkung aufdrängen, dass mit wenigen glänzenden, aber vereinzelten Ausnahmen die Bedeutung der Deutschen in der Chemie erst mit den Generationen beginne, welche dem 19. Jahrhundert entsprungen sind. Diese Lieferung enthalte u. A. die Namen Accum und Achard.

Von Demselben wird die „Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen" überreicht, welche in Verbindung mit zahlreichen Mitarbeitern der rühmlich bekannte Hydro-

graph der K. Admiralität Hr. Prof. Neumayer soeben herausgegeben habe. Er überreiche dieselbe auf Grund eines darin von ihm veröffentlichten kleinen Aufsatzes über „Sammlung und Aufbewahrung chemisch wichtiger Naturprodukte". Die Tendenz desselben sei der Hinweis auf die Nothwendigkeit der Errichtung phytochemischer Stationen in solchen Climaten, welche dem Pflanzenwuchs besonders günstig sind (namentlich in den Tropen), um systematisch Extracte, ätherische Oele u. s. w. aus noch nicht untersuchten Gewächsen zu bereiten und solche zur weiteren Untersuchung europäischen resp. deutschen Chemikern zur Verfügung zu stellen. Die Kenntniss des Opiums, der Chinarinden u. s. f. haben der Medicin und der Industrie so wesentlich gedient; die Kenntniss der Pflanzensäuren und einiger ätherischen Oele, welche häufig dem Zufall mehr als der botanisch-chemischen und systematischen Forschung ihren Eintritt in das Gebiet der Chemie verdanken, haben ausserdem der Wissenschaft so eclatante Dienste geleistet, dass an dieser Stelle wohl kein Wort über das Wünschenswerthe derartiger Anlagen zu verlieren sei, zumal dieselben einen verhältnissmässig geringen Aufwand in Anspruch nehmen würden. Er hoffe darum, dass wenn dieser Vorschlag jemals der Besprechung in maassgebenden Kreisen gewürdigt werden sollte, die Chemische Gesellschaft demselben ihre Unterstützung nicht versagen werde.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Alex. Classen: Grundriss der analytischen Chemie. Quantitative Analyse in Beispielen. Stuttgart 1875. (Vom Verf.)

V. v. Richter: Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bonn 1875. (Vom Verf.)

Allgemeine Deutsche Biographie; herausgegeben durch die historische Commission der K. Bair. Akademie der Wissenschaften. 1. Liefrg. Leipzig 1875. (Geschenk des Hrn. A. Oppenheim.)

Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen; herausgegeben von Dr. G. Neumayer. Berlin 1875. (Geschenk des Hrn A. Oppenheim.)

Giov. Campani: *L'odierno concetto chimico dei corpi. Siena* 1874. (Vom Verf.)

Allgemeine deutsche polytechnische Zeitung. II. Jahrg. No. 16—52. (Vom Herausgeber Hrn. Dr. Grothe.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 175. Heft 1 u. 2.
Archiv der Pharmacie. December. Jahrg. 1875. Januar.
Chemisches Centralblatt. No. 52. VI. Jahrg. No. 1—8.
Deutsche Industriezeitung. No. 53. Jahrg. 1875. No. 1—4.
Neues Repertorium für Pharmacie. No. 10—12.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 16.
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique.* No. 11.
*Annuaire de l'Académie roy. de Belgique.* 1875.
*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXIII.* No. 1, 2.
*Moniteur scientifique Quesneville. Année* 1875. *Janvier.*
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 45—48. *6ième année.* No. 1
*Revue scientifique.* No. 27—30.

*Gazetta chimica italiana. Fasc. IX, X.*
*Journal of the Chemical society. December* 1874. *January* 1875.
*The American Chemist. vol. V.* No. 1—5.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 5, 6.
*Comptes rendus.* No. 20.

# Mittheilungen.

## 24. K. Birnbaum und J. Koken: Untersuchung einer sauer reagirenden Flüssigkeit aus dem Uebersteiger des Vacuum-Apparates einer Rübenrohzuckerfabrik.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnikums in Carlsruhe.)

(Eingegangen am 17. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Frühjahr 1874 beobachtete man in Waghäusel eine stark saure Reaction derjenigen Flüssigkeit, welche sich im Uebersteiger des Vacuum-Apparates der Rohzuckerfabrik ansammelte. Der Uebersteiger zeigte sich stark angegriffen, die Flüssigkeit nahm aus diesem Apparate Blättchen eines dunkelbraunen Eisensalzes mit sich. Hr. Director Dr. Cunze forderte uns auf, die hier wirksamen Säuren zu ermitteln und übergab uns dazu ausser einer grösseren Quantität von der im Uebersteiger angesammelten rohen Flüssigkeit eine kleine Menge des erwähnten Eisensalzes, ein Destillat, welches erhalten war beim Kochen der rohen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, endlich ein Zinksalz, welches durch Neutralisation des zuletzt erwähnten Destillates mit Zinkcarbonat dargestellt wurde.

Das braune Eisensalz erwies sich bei der Analyse als Eisenoxydacetat. Die Blättchen, in denen es auftrat, waren keine Krystalle, sondern wurden unter dem Mikroskop als Bruchstücke der dünnen Haut erkannt, in der das Eisenoxydacetat beim Verdunsten seiner Lösung zurückzubleiben pflegt. — Das Zinksalz besass einen Geruch, der an Valeriansäure erinnerte. Durch Umkrystallisiren (die Lösung des Salzes schied beim Erwärmen Zinkoxyd ab) gereinigt und bei 100° C. getrocknet, bestand es aus einer seidenglänzenden, strahlig krystallinischen Masse, welche 43.0 pCt. Zinkoxyd bei der Analyse lieferte. Da Zinkacetat ($C_4H_6ZnO_4$) 44.2 pCt. Zinkoxyd enthält, so bestand das untersuchte Salz vorherrschend aus der Zinkverbindung der Essigsäure, vielleicht verunreinigt durch das Salz einer kohlenstoffreicheren Säure.

Essigsäure war also mit Bestimmtheit in den uns übergebenen Präparaten nachgewiesen, es kam darauf an, festzustellen, ob und welche anderen Säuren neben derselben vorhanden waren. Wir such-

ten diese Frage zunächst zu entscheiden durch fractionirte Krystallisation von Salzen und wählten dazu die meistens gut krystallisirenden Bariumsalze. Das oben erwähnte, schon in Waghäusel durch Destillation des Uebersteiger-Inhaltes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Destillat neutralisirten wir mit Bariumcarbonat und bestimmten den Barytgehalt in den nach einander anschiessenden Krystallisationen. Derselbe betrug in den ersten Krystallen 59.4, in den später erhaltenen 56.1 pCt., Zahlen, welche ebenfalls auf Essigsäure hinweisen (Bariumacetat $C_4 H_6 Ba O_4 + H_2 O$ verlangt 56.0 pCt. Baryt).

Aber auch diesem Bariumsalze haftete der eigenthümliche Geruch des Zinksalzes an, offenbar waren nur sehr kleine Mengen einer kohlenstoffreicheren, der Essigsäure homologen Säure vorhanden. Wir nahmen, um diese isoliren zu können, eine grössere Menge des Uebersteiger-Inhaltes in Arbeit. In der rohen Flüssigkeit war viel Zucker enthalten, ein directes Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure konnte Säuren entstehen lassen, welche ursprünglich nicht vorhanden waren. Nach verschiedenen Versuchen blieben wir bei folgender Methode zur Isolirung der Säuren stehen: Eine grössere Quantität des Uebersteiger-Inhaltes verdampften wir nach der Neutralisation mit Soda zur Syrupsconsistenz, liessen dann erkalten, säuerten mit Schwefelsäure an und schüttelten wiederholt in der Kälte mit Aether. Die aetherischen Auszüge wurden vereinigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Bariumcarbonat neutralisirt. Die etwa vom Aether aufgenommene kleine Menge von Schwefelsäure wurde in dieser Weise gleich beseitigt. Die noch schwach gelb gefärbte Lösung der Bariumsalze wurde zur Trockne gebracht (die Ausbeute an rohen Bariumsalzen betrug aus 8 Litern Uebersteigwasser etwa 125 Grm.), und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Nicht flüchtige organische Säuren waren in dem Destillationsrückstande nicht zu entdecken. Das Destillat besass den Geruch der Essigsäure; etwa vorhandene andere Säuren waren in so kleinen Mengen anwesend, dass ihr Geruch vollständig durch den der Essigsäure verdeckt wurde. Die Säuren wurden nun wieder an Barium gebunden, der Barytgehalt der nach einander anschiessenden Krystallisationen ergab sich zu 58.5, 57.7, 56.3, 53.3, 51.9, 46.8 pCt. Diese Zahlen zeigen, dass wieder Essigsäure auch in diesen Salzen in grösster Menge vorhanden war, daneben aber mussten Säuren mit kleinerem und mit grösserem Kohlenstoffgehalte zugegen sein. In der That gelang es auch durch die reducirende Wirkung der Salze der ersten Krystallisation auf eine ammoniakalische Silberlösung die Anwesenheit von Ameisensäure zu erkennen; der kleinste Barytgehalt, 46.8 pCt., war ziemlich nahe dem des Bariumbutyrates ($C_8 H_{14} Ba O_4 + 2 H_2 O$ verlangt 44.1 pCt.). Diese letzte Krystallisation gab auch

beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure einen Aether, der an Buttersäureaethylaether erinnerte. — Aehnliche Resultate erhielten wir, als wir die Bariumsalze in die Kupfersalze verwandelten, auch durch die Analysen der dabei erhaltenen, verschiedenen Krystallisationen kamen wir zu keinen Zahlen, die einen sicheren Schluss erlaubten.

Wir versuchten sodann die Trennung der Säuren von einander durch fractionirte Destillation ihrer Aethyläther zu erreichen. Wieder stellten wir aus 10 Litern der rohen Flüssigkeit in der oben angedeuteten Weise die Säuren dar, versetzten diese mit reinem Alkohol und sättigten das am Rückflusskühler erwärmte Gemisch mit Salzsäuregas. Nachdem die Salzsäure durch gelindes Erwärmen und längeres Stehen unter einer Glocke neben Kalkhydrat entfernt, nachdem sodann den Aethern das Wasser durch Chlorcalcium entzogen war, wurden sie der fractionirten Destillation unterworfen. Die Destillation begann bei 65° C., rasch aber stieg das Thermometer auf 75° und blieb hier constant, bis fast die ganze Menge der Aether übergangen war. Dann ging das Quecksilber sehr schnell auf 119° und blieb bei dieser Temperatur, bis der letzte Tropfen überdestillirt war. 119° ist aber der Siedepunkt des normalen Buttersäureäthylaethers, es war also nachgewiesen, dass neben Ameisensäure und Essigsäure kleine Mengen von Buttersäure vorhanden waren. Die wenigen Tropfen des bei 119° übergegangenen Destillates verwendeten wir zur Darstellung eines Salzes. Der Aether wurde durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, das Kaliumsalz mit Schwefelsäure destillirt und das stark nach Buttersäure riechende Destillat mit Kalk neutralisirt. Die ganze, sehr geringe Menge des so gewonnenen Calciumsalzes verwendeten wir zu einer Kalkbestimmung, bei der der Kalkgehalt zu 28.47 pCt. gefunden wurde, nachdem das Salz über Schwefelsäure getrocknet war. Calciumbutyrat ($C_8H_{14}CaO_4$) verlangt 26.16 pCt. CaO. Bedenkt man aber, dass hier Verhältnisse vorliegen, unter denen neben Buttersäure kleine Mengen von Essigsäure in das Salz eintreten konnten, so kann man aus den obigen Zahlen mit Bestimmtheit die Anwesenheit von Buttersäure schliessen.

Ausser diesen Gliedern der Fettsäurereihe gelang es nur noch Oxalsäure in dem Uebersteiger-Inhalt nachzuweisen. Alle diese Säuren waren theilweise an Ammoniak gebunden, welches in Strömen entwich beim Erwärmen des mit Soda oder Kalk neutralisirten Condensationswassers.

Die rohe Flüssigkeit war braun gefärbt, schwach fluorescirend und besass den Geruch der Rübenmelasse. Im Wasserbade bis zum constanten Gewichte abgedampft, lieferte 1 Liter des Uebersteiger-Inhaltes 200 Grm. einer zähen, beim Erkalten amorph erstarrenden Masse. Der Zucker, der aus dem Vacuumapparate übergespritzt war, bestand

zum grössten Theile aus Saccharose und enthielt nur kleine Mengen von Dextrose. Durch wiederholte Destillation eines halben Liters von dem Uebersteiger-Inhalte mit verdünnter Schwefelsäure und Titration des Destillates fanden wir, dass die genannte Quantität der rohen Flüssigkeit 13.6 Grm. Essigsäure, zum Theil frei, zum Theil an Ammoniak gebunden, enthielt. Da die untersuchte Flüssigkeit das specifische Gewicht 1.040 besass, so enthielt sie 2.61 Gewichtsprocente Essigsäure. Durchschnittlich sammeln sich im Uebersteiger des Vacuumapparates bei dem Verkochen von 4000 Kgrm. Füllmasse (mit im Mittel 80 pCt. Zucker) 25 Liter Flüssigkeit an, es entstehen also bei dem Verkochen 0.023 pCt. vom Zuckergewichte Essigsäure oder aequivalente Mengen ihrer Homologen.

Dass die Säuren theilweise an Ammoniak gebunden sind, kann nicht auffallen. Die Füllmasse im Vacuumapparat reagirt bei normalem Betriebe schwach alkalisch, beim Verkochen können deshalb leicht stickstoffhaltige Nichtzucker unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt werden. Die Folge davon ist, dass das Condensationswasser bei dem Vacuumapparate in der Regel schwach ammoniakalisch reagirt. Schwieriger ist es, die Bildung der beobachteten Säure zu erklären. Möglich ist es, dass die Fettsäuren sich schon fertig gebildet im Dicksaft fanden, dass sie an Ammoniak gebunden waren und beim Kochen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigten. Dabei konnte eine Dissociation der Ammoniaksalze stattfinden, das flüchtigere Ammoniak konnte theilweise weiter fortgeführt werden, als die weniger flüchtigen Säuren, welche im Uebersteiger sich ansammelten. In der Campagne 1873/74 waren die Rüben sehr der Fäulniss unterworfen. Dabei bilden sich aber gerade Fettsäuren. Durch Gährung entsteht aus dem Zucker Essigsäure; J. Pierre [1]) beobachtete auch, dass bei der Fäulniss von Rüben sich Buttersäure bilde, möglich aber ist es, dass Faulstellen an Rüben die Fettsäuren in die Fabrik einführten. Auch Margueritte [2]) theilte kürzlich mit, dass bei dem Kochen von Rübenfüllmasse mit Schwefelsäure Buttersäure und Valeriansäure auftreten. Er giebt freilich nicht an, wie er diese Säuren erkannt hat, scheint aber der Ansicht zu sein, dass durch ihre Anwesenheit wenigstens zum Theil die unangenehmen Eigenschaften der Rübenmelasse bedingt seien. Ueberraschen aber müsste es, dass die Anwesenheit so bedeutender Mengen von Ammoniumacetat sich nicht schon im Robert'schen Verdampfapparate gezeigt haben sollte. Das Brüdenwasser der Verdampfkörper war stets ammoniakalisch, während das Condensationswasser im Uebersteiger des Vacuumapparates stark sauer reagirte.

---

[1]) Compt rend. 49, 286.
[2]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 1874. 169.

Denkbar ist es auch, dass selbst im Vacuumapparate eine theilweise Zersetzung des Zuckers durch trockne Destillation oder durch Einwirkung der Alkalien eintrat und dass sich dann mit dem stets auftretenden Ammoniak die entstandenen Säuren verflüchtigten. Oxalsäure und Ameisensäure sind bekannte Zersetzungsprodukte des Zuckers bei der Einwirkung von Alkalien auf denselben, Essigsäure bildet sich ebenfalls immer bei der trocknen Destillation des Zuckers. Neben dieser hätte sich in dem vorliegenden Falle auch Buttersäure gebildet. Durch folgende einfache Reactionsgleichungen liessen sich diese Processe erklären:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 6C_2H_4O_2$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_2H_4O_2 + 2C_4H_8O_2 + H_2O + CO_2.$$

Allerdings ist es uns nicht gelungen durch einen directen Versuch, bei dem eine gesättigte Zuckerlösung, die durch Zusatz von Aetzkali ganz schwach alkalisch gemacht war, bei möglichst niederer Temperatur der Destillation bis zur beginnenden Hellfärbung des Retorteninhaltes unterworfen wurde, das Auftreten von Essigsäure und Buttersäure zu beobachten. Bei der complicirten Zusammensetzung des gereinigten Dicksaftes in Rübenzuckerfabriken können in dem Vacuumapparate die verschiedensten chemischen Processe verlaufen, deren Nachahmung durch directe Versuche, bei denen immer nur kleine Quantitäten von Zucker verarbeitet werden können, nicht wohl möglich ist. Wir müssen uns deshalb einstweilen darauf beschränken, durch die obigen Versuche das Auftreten von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure im Condensationswasser der Vacuumapparate in Rübenrohzuckern nachgewiesen zu haben, die Erklärung der Bildung dieser Säuren müssen wir uns vorbehalten.

Carlsruhe, Januar 1875.

---

## 25. Oscar Jacobsen: Ueber eine krystallisirte Modification des Dichloraldehyds.

(Eingegangen am 25. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn man Dichloracetal mit etwa der fünffachen Menge kalter, gewöhnlicher Schwefelsäure mischt, so verdickt sich der abgeschiedene Dichloraldehyd nach einiger Zeit zu einer halbflüssigen Masse, welche neben gewöhnlichem Dichloraldehyd und einer sehr geringen Menge der schon von Paterno beschriebenen, amorphen, polymeren Modification desselben wesentlich einen zweiten polymerisirten Dichloraldehyd enthält. Diese Verbindung, die ich ohne Präjudiz hinsichtlich ihrer Molekulargrösse Paradichloraldehyd nennen will, ist leicht völlig rein zu erhalten, indem man jene verdickte Masse mit Wasser, dann mit

verdünntem Weingeist auswäscht; in wenig heissem Alkohol löst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie entsteht ebenfalls aus fertigem, gewöhnlichen Dichloraldehyd, wenn man diesen mit Schwefelsäure in Berührung lässt, während hingegen die aus letzterem bei Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure entstehende, amorphe, in Alkohol unlösliche Modification keine Spur von Paradichloraldehyd einschliesst.

Die Analysen ergaben:

| | Gefunden. | | Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 21.00 | 21.12 | 21.24 | pCt. |
| Wasserstoff | 2.04 | 1.98 | 1.77 | " |
| Chlor | 62.54 | 62.52 | 62.83 | " |
| Sauerstoff | — | — | 14.16 | " |

Der Paradichloraldehyd krystallisirt aus Alkohol in grossen, oft sehr regelmässig und vollständig ausgebildeten, hexagonalen Pyramiden (Seitenkanten = 78° 40') vom spec. Gewicht 1.69.

Sie sind leicht löslich in heissem, viel weniger leicht in kaltem Alkohol, löslich ferner in Aether, Kohlenwasserstoffen und Essigsäure. Siedendes Wasser löst nur Spuren; aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten mikroskopische Krystalle derselben Form ab.

Der Schmelzpunkt liegt bei 129—130°. Die geschmolzene Verbindung erstarrt beim Erkalten zu grossen Krystallen. Bei 210—220° sublimirt sie unter Bildung einer geringen Menge gewöhnlichen Dichloraldehyds.

Eine schnelle und vollständige Umwandlung in diese flüssige Modification findet erst zwischen 240° und 245° statt, am leichtesten beim Erhitzen der Substanz in dem einen Schenkel eines knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohrs. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Umwandlung schon bei 120—130° bewirkt.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ist nach dem Vorhergehenden nicht ausführbar. Ebenso wenig gelang es mir, Derivate des Paradichloraldehyds darzustellen, aus deren Zusammensetzung ein Schluss auf die Molekulargrösse desselben gemacht werden könnte.

Von Chlor wird die Substanz, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in der Kälte bei directem Sonnenlicht langsam angegriffen; es entsteht wesentlich Trichloracetylchlorid. Phosphorpentachlorid wirkt erst ein bei der Temperatur, bei welcher an und für sich schon gewöhnlicher Dichloraldehyd entsteht. Aus Essigsäureanhydrid, worin die Verbindung namentlich in der Wärme äusserst leicht löslich ist, scheidet sie sich unverändert wieder ab.

Rostock, den 23. Januar 1875.

## 28. W. Heintz: Noch ein Wort über die Zersetzbarkeit des Diacetonamin.

(Eingegangen am 25. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

N. Sokoloff und P. Latschinoff[1]) behaupten auch neuerdings, ich hätte zur Zeit, als ich meine Mittheilungen über die von mir entdeckten Acetonbasen an die königliche Akademie der Wissenschaften zu Berlin einsendete, Diacetonamin nicht in Händen gehabt, sondern Mesityloxyd. Ich sehe mich genöthigt, diese Behauptung, welche namentlich in ihrer Wiederholung einem Angriff auf meine wissenschaftliche Ehre gleicht, als entschieden falsch hinzustellen. Schon zu jener Zeit war mir die leichte Zersetzbarkeit der Basis in der Hitze bekannt, schon damals hatte ich sie daher bei niederer Temperatur dargestellt und aus der Aetherlösung durch Verdunsten im luftverdünnten Raum abgeschieden, wobei, wie ich durch die Angabe in meiner Abhandlung[2]) dargethan habe, zwar nicht ein ganz reines, aber doch ein nur wenig verunreinigtes Diacetonamin entsteht. Durch die Angaben über diese Zersetzbarkeit, welche noch weiter zu studiren meine Absicht war, die kurze Mittheilung an die kgl Akademie zu complicieren, schien mir nicht zweckmässig. Genug, es ist mir gelungen, die Basis in ziemlich reinem Zustande darzustellen. Die Eigenschaften dieses Diacetonamins habe ich beschrieben, wie ich sie beobachtet habe.

Gänzlich unerklärlich ist es mir, wie Sokoloff und Latschinoff aus meiner Beschreibung der Eigenschaften des Diacetonamins den Schluss ziehen zu können meinen, ich hätte Mesityloxyd unter Händen gehabt. Beide, Mesityloxyd und Diacetonamin sind allerdings leichter als Wasser, beide kochen bei Temperaturen, die über dem Kochpunkt des Wassers liegen, beide sind mit Alkohol und Aether mischbar. Allein ich gab an, das Diacetonamin besitze alkalischen Geruch und reagire alkalisch. Diese Eigenschaften mögen Sokoloff und Latschinoff auf einen Ammoniakgehalt des Mesityloxyds zurückführen. Aber es mischt sich, sage ich weiter, nicht mit Wasser in allen Verhältnissen, bildet also mit wenig Wasser geschüttelt zwei Schichten. Das heisst doch nichts anderes, als in etwas mehr Wasser ist es löslich. Das Mesityloxyd ist aber in Wasser nicht löslich, während jene zwei Schichten von Diacetonamin und Wasser bei meinen Versuchen auf Zusatz weniger Tropfen Wasser verschwanden.

Uebrigens habe ich in Folge der Differenz der Angaben von Sokoloff und Latschinoff und mir neuerdings aus dem, analytischen Resultaten zufolge, vollkommen reinem, aus der wässerigen Lösung in

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 1776.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 174, 159.

grossen, wasserklaren Krystallen angeschossenen, sauren oxalsauren Diacetonamin nach der von mir beschriebenen Methode ein Diacetonamin gewonnen, welches offenbar reiner ist, als das von mir früher beschriebene, welches nämlich mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist und dessen Lösung in Wasser, sich in der Wärme nicht trübt. Diese Eigenschaften sind daher dem möglichst reinen Diacetonamin nicht eigen.

Den Grund dafür, dass die früher dargestellten Diacetonproben jene Eigenschaft besassen, glaube ich darin gefunden zu haben, dass sie Dehydrotriacetonamin enthielten. Wenigstens lieferte eine kleine Menge der zu den früheren Versuchen benutzten Base, die allerdings destillirt worden war (nicht destillirte Basis stand mir nicht mehr zu Gebote) neben viel Diacetonaminplatinchlorid eine merkliche Menge der Platinverbindung dieser Basis.

Alle übrigen Eigenschaften des neuerdings dargestellten Diacetonamins habe ich mit den von mir früher angegebenen übereinstimmend gefunden.

Sokoloff und Latschinoff drucken meine Worte „dessen (des Diacetonamins) Kochpunkt höher liegt als der des Wassers" gesperrt, offenbar, weil sie meinen dadurch besonders ihre Behauptung stützen zu können. Da sie selbst aber den Kochpunkt des Diacetonamins nicht bestimmt haben, sie also, wenn das Diacetonamin überhaupt zum Kochen erhitzt werden kann, keinen Grund haben zu bestreiten, dass es den Kochpunkt des Mesityloxyds besitzt, so muss ich glauben, dass sie überhaupt die Destillirbarkeit des Diacetonamins bezweifeln, weil sie bei der Destillation einer mit concentrirter Natronlauge versetzten, concentrirten, wässerigen Lösung eines Diacetonaminsalzes eine Flüssigkeit erhielten, welche, sofort mit einer Säure versetzt, nur Ammoniaksalz lieferte.

Diese Beobachtung scheint mit meinen Versuchen, wonach die Basis zum Theil ohne Zersetzung destillirbar ist, nicht zu harmoniren. Ich ziehe aber daraus nicht den Schluss, dass Sokoloff und Latschinoff falsch beobachtet haben. Dass diese Chemiker mir gegenüber zu einem solchen Schluss kommen, sehe ich mich genöthigt, ihnen zum Vorwurf zu machen.

Wenn auch bei Destillation eines Diacetonaminsalzes mit Natronlauge die ganze Menge des Diacetonamins zersetzt wird, so kann doch ein in anderer Weise möglichst rein dargestelltes Diacetonamin wenigsten theilweise unzersetzt überdestilliren.

Um die Destillirbarkeit des Diacetonamins wiederholt darzuthun, habe ich fast zwei Gramme des neuerdings dargestellten, möglichst reinen Diacetonamins rasch destillirt.[1]) Durch das Destillat wurde

[1]) Die ersten Tropfen gingen bei 110° C. über und der Kochpunkt stieg dann bis 150° C.

sofort, aber nur so lange Luft geleitet, als der Geruch nach Ammoniak deutlich zu bemerken war. Das so behandelte Destillat wog 1.5 Gr. und in der Retorte blieben, beim Erkalten wieder zusammen fliessend und etwas bräunlich gefärbt, 0.2 Gr. zurück. Von diesem Diacetonamin wurden 0.8 Gr. mit absolutem Alkohol versetzt und mit alkoholischer Salzsäure gesättigt. Schliesslich wurden circa 2 Gr. krystallisirstes Platinchlorid hinzugefügt. Es entstand kein Niederschlag, Ammoniak war also nicht in merklicher Menge vorhanden. Auf Aetherzusatz aber bildete sich eine bedeutende Menge eines gelben, anfangs syrupartigen, bald aber krystallinisch werdenden Niederschlages, den ich abfiltrirte und mit Aether-Alkohol auswusch. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen bei 105° 1.74 Gr. Bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung resultirten 1.78 Gr. des reinen, krystallisirten Salzes, und zwar krystallisirte die Lösung bis auf den letzten Tropfen. Nur eine sehr kleine Menge Platinsalmiak schied sich zugleich mit den letzten Anschüssen aus.

Wäre das destillirte Diacetonamin vollkommen rein gewesen, so hätten allerdings 2.2 Gr. der bei 105° C. getrockneten Verbindung erhalten werden müssen.

Bedenkt man aber, dass es nur sehr schwer gelingt, durch selbst sehr viel Aether die ganze Menge des Diacetonaminplatinchlorids aus zu fällen (die Aether-Alkohollösung setzte in der That nach Zusatz von viel Aether und nach längerer Zeit noch eine kleine Menge desselben ab), so ist der Ausspruch, das Diacetonamin sei nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar durch diesen Versuch von Neuem entschieden gerechtfertigt, selbst wenn wirklich, wie Sokoloff und Latschinoff neuerdings behaupten, ohne diese Behauptung durch Beweise zu belegen, Mesityloxyd und trocknes Ammoniak sich direct zu Diacetonamin verbinden können. Es wäre in diesem Falle zwar nicht bewiesen, aber doch möglich, dass bei der Destillation das Diacetonamin in Mesityloxyd und Ammoniak zerfiele, dass die Dämpfe derselben aber sich bei der Abkühlung sofort wieder zu Diacetonamin verbänden. Dieser Vorgang würde eben so eine Destillation, wie die Sublimation des Salmiaks eine Sublimation genannt werden dürfen.

Sokoloff und Latschinoff finden meine Worte: „Was hat es ferner für einen Sinn, für die aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Ammoniak entstehende Base den Namen Diacetonhydramin zu wählen, während die Dehydroverbindung gar nicht bekannt ist und zu Folge der Zersetzbarkeit derselben schwerlich je daraus wird erhalten werden können," nicht passend. Dass ich sie geschrieben, davon tragen sie allein die Schuld, weil sie die Gründe für die von ihnen beliebte Namensänderung nicht angegeben haben. Ich meinte, wie ich aus ihrer Replik entnehme, fälschlich, sie beabsichtigten, die eine bekannte, sauerstofffreie Acetonblase der Nomen-

latur der anderen zu Grunde zu legen, indem sie sie Triacetonamin nannten. Dann war es verständlich, weshalb sie, aber doch nicht zu billigen, dass sie der von mir Triacetonamin genannten Base den Namen Triacetonhydramin gaben, und davon konnte sich der Name Diacetonhydramin für das Diacetonamin folgerichtig herleiten.

Jetzt erklären Sokoloff und Latschinoff „die von uns vorgeschlagene Bezeichnung der Hydramine findet bekanntlich schon Anwendung bei gewissen, sauerstoffhaltigen Ammoniakderivaten des Glycol."

Ich habe mich vergeblich unter den Glycolderivaten nach Substanzen umgesehen, deren Beziehung der Analogie der Constitution willen auf die sauerstoffhaltigen Acetonbasen übertragen werden könnte. Die Unbestimmtheit in der Ausdrucksweise obigen Citats nöthigt mich wieder zu rathen, und wenn ich nicht das Richtige treffe, so muss ich vorweg Sokoloff und Latschinoff, welche auch diesmal wieder ihre Aussprüche theilweise in Dunkel hüllen, die Schuld zuschieben.

Kekulé nennt die Wurtz'schen Oxäthylenamine in seinem Lehrbuche Hydramine, Butlerow in dem Seinigen Hydratamine. Es kann sein, dass sie an anderen Orten Hydramine genannt sind. Sollten wirklich Sokoloff und Latschinoff die Bezeichnung Hydramine von diesen Basen auf die sauerstoffhaltigen Acetonbasen übertragen haben, so würden die von ihnen vorgeschlagenen Namen ganz und gar unpassend gewählt sein. Denn Wurtz's Oxäthylamine enthalten den Wasser- und den Ammoniakrest. Die Bezeichnung derselben als Hydramine ist daher vollkommen zu billigen. Dagegen fehlt den Acetonbasen der Wasserrest. Sie können daher nicht in gleichem Sinne Hydramine genannt werden.

Was endlich den Widerspruch anlangt, der in den Schlusszeilen des oben aus meinen Bemerkungen citirten Satzes und in den von Sokoloff und Latschinoff gleichfalls abgedruckt aus meiner Abhandlung (S. 159) entnommenen liegt, der im Wesentlichen darin besteht, dass ich hier die Entstehung des Dihydrodiacetonamins durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Diacetonamin für wahrscheinlich halte, während ich sie dort als unwahrscheinlich bezeichne, so erklärt sich dieser Widerspruch einfach dadurch, dass ich zur Zeit als ich jene Abhandlung schrieb (Ende Juni) allerdings, obgleich mir die Zersetzbarkeit des Diacetonamins längst bekannt war, Gründe hatte, die Bildung jener Basis unter gewissen Umständen für wahrscheinlich zu halten, während dies nicht mehr im November der Fall war, zu welcher Zeit ich die Bemerkungen, auf welche Sokoloff und Latschinoff repliciren, zum Druck einsendete.

Halle, d. 28. Januar 1875.

## 27. U. Kreusler: Ueber das Verhalten des Rohrzuckers unter dem Einfluss des Lichts.

(Eingegangen am 25. Januar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Veranlasst durch eine Angabe von Raoult[1]), wonach reiner Rohrzucker in wässriger Lösung, bei völliger Abwesenheit von Luft und Fermenten, lediglich durch den Einfluss des Lichts eine theilweise Inversion erfahren soll, habe ich ähnliche Versuche unter Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln und mit Zuckerlösungen von sehr verschiedener Concentration wiederholt, — gelangte jedoch zu ganz abweichenden und zwar durchweg negativen Resultaten.

Raoult arbeitete mit einer Lösung von 10 Grm. weissem Zucker in 50 Grm. Wasser, welche in 2 zugeschmolzenen Glasröhren, einerseits dem Lichte zugänglich, andrerseits in vollständiger Dunkelheit, aber unter den nämlichen Temperaturverhältnissen 5 Monate lang sich selbst überlassen blieb. Vor dem Zuschmelzen war durch längeres Sieden die Luft aus den Röhren entfernt worden. Nach Verlauf der angegebenen Zeit war die Flüssigkeit in beiden Röhren noch vollkommen klar, farblos und frei von mikroskopischen Vegetationen. Der Inhalt der Dunkelröhre war ohne alle Wirkung auf alkalische Kupferlösung, der Inhalt der belichteten Röhre dagegen etwa zur Hälfte in Glycose verwandelt. —

Ich habe den Versuch in ganz der nämlichen Weise wiederholt und zwar mit Lösungen von 5 Grm., 10 Grm., 20 Grm. Zucker pro 100 CC. Flüssigkeit. Der Zucker war weisser, aus Alkohol umkrystallisirter Candis. Auf möglichst vollständige Entfernung der Luft wurde selbstverständlich Bedacht genommen; die zugeschmolzenen Röhren gaben beim Schütteln starken, klirrenden Ton. Die Exposition währte vom Februar 1874 bis Januar 1875, also nicht 5, sondern 11 Monate; während der ganzen Zeit standen die Röhren dicht an einem nach Südosten gerichteten Fenster, waren mithin den directen Sonnenstrahlen in ausreichender Weise zugänglich. Eine dieser Röhren war zum Schutz vor dem Licht mit einer mehrfachen Stanniol-Lage und darüber noch mit einer dunkelfarbigen Papierhülle umgeben worden.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich noch stark verminderter Druck; der Inhalt war allenthalben klar und frei von Pilzen. Weder die belichteten, noch die vor Licht geschützten Präparate gaben mit Fehling'scher Lösung die leiseste Reaction[2]).

---

[1]) Comptes rendus 1871, Bd. 73, S. 1049.

[2]) Die Mischung liess sich ohne irgend bemerkbare Trübung zum Sieden erhitzen. Bei länger fortgesetztem Sieden erfolgte sehr allmählig eine geringe Oxydulbildung, eine Reaction, welche, wie bekannt, auch dem reinsten Rohrzucker zukommt.

Da selbst äusserst geringe Mengen von reducirendem Zucker unter diesen Verhältnissen nicht wohl übersehen werden können, so dürften diese negativen Resultate[1]) grössere Beweiskraft in Anspruch nehmen, als die positiven von Raoult, und dessen Angaben über diesen Gegenstand demnach als irrig zurückzuweisen sein.

Auch der praktischen Folgerung Raoult's, dass ein Syrup des Handels grössere Mengen Glycose enthalten könne, ohne darum der Verfälschung verdächtig zu sein, ist hiermit die Basis entzogen, wenigstens in sofern für die Erklärung des Auftretens von Glycose eine specifische Wirkung des Lichts in Anspruch genommen wird.

Bei Parallelversuchen, welche ich ganz in der oben angegebenen Weise anstellte, wobei jedoch etwas Luft in den zugeschmolzenen Röhren absichtlich belassen wurde, stellte sich die Sache, wie vorauszusehen, ganz anders. Ohne dass eine eigentliche Gährung eingetreten wäre — die Röhren zeigten beim Oeffnen noch eine schwache Druckverminderung —, wurden allenthalben mikroskopische Pilze (als wolkige Flocken in der übrigens noch klaren Lösung schon mit blossem Auge erkennbar) beobachtet.

Sämmtliche Präparate (auch das dunkel gehaltene) reagirten sehr stark auf alkalische Kupferlösung. Quantitative Ermittelungen ergaben den Gehalt an Glycose entsprechend einer Umwandlung von 52 — 90 pCt. des ursprünglichen Rohrzuckers. Gesetzmässige Beziehungen zu den Concentrationsverhältnissen liessen sich nicht constatiren, standen aber auch nach der ganzen Anlage des Versuchs (Ungleichheiten im Volum der Flüssigkeit und der zugelassenen Luft) kaum zu erwarten. In den belichteten Röhren war übrigens die Umwandlung im Allgemeinen eine vollständigere (56 pCt., 86 pCt., 90 pCt. des Rohrzuckers gegen 52 pCt. bei der Dunkelröhre). — Es ist hiernach wohl zu vermuthen, dass die Resultate von Raoult auf einen Rückhalt an Luft in einer der Röhren zurückzuführen sind, wenn man nicht annehmen will, dass irgend welche Beimengungen des Zuckers das von ihm beobachtete Verhalten bedingten.

Meine in lufthaltigen Röhren aufbewahrten Zuckerlösungen zeigten, mit dem Soleil'schen Polarimeter geprüft, sämmtlich starke Linksdrehung, beziehungsweise Verminderung der Rechtsdrehung. Wenn man den Effect des noch vorhandenen Rohrzuckers in Abzug bringt, so berechnet sich für den umgewandelten Antheil eine erheblich stärkere Linksdrehung, als dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Invertzucker zukommt. Während nach Biot (die Angaben hierüber gehen noch mehrfach auseinander) eine Rohrzuckerlösung von 100° Rechtsdrehung nach der Invertirung mit Salzsäure —38° anzeigt (bei

[1]) Zum Ueberfluss wurde der unverminderte Gehalt an Rohrzucker auch noch polarimetrisch festgestellt.

14° Temp.), berechnet sich auf angegebene Weise für meine Zuckerlösungen die Inversion zu — 44°, — 52°, — 58° auf 100° ursprünglicher Rechtsdrehung. Nur in einem Falle, bei nahezu vollständiger Inversion (etwa 90 pCt. des Rohrzuckers) stimmte das Ergebniss sehr genau mit der Biot'schen Zahl, es betrug — 37°.7 statt — 38°.

Ob in der That, wie es hier den Anschein hat, bei sehr allmähliger, resp. unvollständiger Inversion zunächst ein Umwandlungsprodukt von überwiegendem Links-Zuckergehalt resultirt, soll durch weitere Versuche näher festgestellt werden; diese wenigen Beobachtungen gelegentlich eines Versuchs, der ursprünglich ein ganz andres Ziel verfolgte, sind höchstens dazu angethan, eine Wahrscheinlichkeit anzudeuten.

Eingehendere Mittheilung über die bisherigen Versuche wird in dem „Journal für Landwirthschaft" erfolgen.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf, im Januar 1875.

---

## 28. Hermann W. Vogel: Ueber abnorme Wirkung mancher Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten.

Durch meine früher publicirten Versuche (diese Berichte VI, S. 1302, VII, S. 546 u. 976) lieferte ich den Nachweis, dass gewisse Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze für diejenigen Strahlen erheblich steigern, welche von den Farbstoffen absorbirt werden. Diese Versuche habe ich weiter verfolgt und hat sich dabei herausgestellt, dass die Wirkung des Farbstoffs verschieden sein kann, je nach der Natur des angewendeten Silbersalzes.

So veranlasst z. B. Naphtalinroth, zum Bromsilber gesetzt, eine sehr kräftige Gelbempfindlichkeit und dieselbe Wirkung übt es in noch viel auffallenderem Grade auf Chlorsilber aus. Ganz anders verhält sich dagegen Fuchsin. Beim Bromsilber ist seine Wirkung völlig seiner Absorption entsprechend und der des Naphtalinroths fast gleich. Beim Chlorsilber dagegen veranlasst Fuchsin eine nur schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen eine sehr auffällige Empfindlichkeit für Violett, wie sie beim reinen Chlorsilber nicht vorhanden ist. Auch farblose Körper, die, wie ich gezeigt habe, ebenfalls die chemische Wirkung gewisser Strahlen auf Silbersalze erheblich steigern können, zeigen, je nach der Natur des Silbersalzes, ebenfalls eine verschiedene Wirkung. So steigert Morphin bei Jodbromsilber nicht blos die Intensität der Wirkung von Blau und Violett, sondern erhöht auch die Empfindlichkeit für Grün. Bei Bromsilber dagegen ist von solcher günstigen Wirkung des Morphins durchaus nichts zu spüren, es verhält sich völlig indifferent.

Eine ähnliche Wirkung zeigt Pyrogallussäure. Diese steigert erheblich die Lichtempfindlichkeit des Bromjodsilbers, die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers dagegen nicht. Die Versuche, welche vielfach unter gleichen Resultaten wiederholt wurden, zeigen, dass man von der Wirkung eines Stoffes auf ein Silbersalz noch keineswegs Schlüsse machen kann auf die Wirkung desselben Stoffes auf ein anderes Silbersalz. — Noch bemerke ich hier, dass diejenigen, welche meine Versuche wiederholten, oft Fehlresultate erhielten, weil sie die Natur des Farbstoffes, welcher dem Collodion zugesetzt werden muss, nicht beachteten. Derselbe muss, abgesehen von der Löslichkeit in Alkohol und Aether, dreierlei Bedingungen genügen:

1. Er muss dasjenige Licht optisch absorbiren, für welches er das Collodion empfindlich machen soll. 2. Er muss freies Brom oder Jod chemisch binden (siehe diese Berichte VI, S. 1302). 3. Er darf salpetersaures Silber nicht zersetzen, weil er sonst die Präparation der Platten stören würde[1]).

So genügt zum Beispiel das sogenannte Nachtblau, das ich Hrn. Chojnacki verdanke, der Bedingung 1. und 3., aber nur schlecht der Bedingung 2. und daher übt es keine Wirkung auf die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze.

---

## 29. Hermann W. Vogel: Ueber das Spectrum der Sell'schen Schwefelkohlenstofflampe.

Hr. Sell stellte mir zu einigen Versuchen seine mit Stickoxydgas gespeiste Schwefelkohlenstofflampe zur Disposition und constatirte ich durch wiederholte Versuche, dass diese ein Licht von entschiedener chemischer Wirksamkeit entwickelt. Dieselbe ist nicht so stark, als die Wirkung des mittleren Tageslichts, denn eine Aufnahme erfordert etwa die vierfache Belichtungszeit, als bei dem Lichte eines heiteren Wintertages um die Mittagszeit. Vor anderen künstlichen Lichtquellen bietet sie den Vortheil, wegen ihrer vorwiegend blauen Farbe die Augen nicht zu blenden, was bei Portraitaufnahmen wohl zu beachten ist. Der Geruch nach schwefliger Säure dürfte durch geeignete Abzüge zu vermeiden sein.

Dibbits hat das Licht der mit Stickoxyd brennenden $CS_2$ Flamme spectroscopisch untersucht und giebt das Spectrum als ein continuirliches an (Poggend. Ann. 122, S. 538), von Babo und Müller nennen es continuirlich, geben aber zwei gelbe Linien und eine grüne

---

[1]) Die Präparation der Platten habe ich im Detail beschrieben in Poggendorff's Annalen 158, S. 218.

(Poggend. Ann. 97, S. 509) an, die Dibbits aber als Kalk- und Natronlinien erklärt.

Nach diesen Angaben erwartete ich von der Sell'schen Lampe ebenfalls ein continuirliches Spectrum und war daher höchst überrascht, darin ein sehr schönes Schwefelspectrum der ersten Ordnung (Plücker und Hittorff, Philos. transact. 1865, S. 13) wahrzunehmen, das dem von Plücker und Hittorff abgebildeten sehr ähnlich ist, aber es an Zahl und Brillanz der Linien, in Blau und Violett, übertrifft.

Dieses Spectrum zeigt sich nur am Fuss, nicht in der Mitte der Schwefelkohlenstoffflamme und erscheint erst beim Einblasen des Stickoxyds, vorher ist das Spectrum continuirlich.

Dasselbe besteht aus zahlreichen Streifen, die nach der violetten Seite hin hell und ziemlich scharf abgegrenzt erscheinen, während sie nach der rothen Seite des Spectrums hin allmälig dunkel werden, darunter sind ausgezeichnet 7 breite Banden im Violett, deren hellste rechte Kanten bei den Zahlen 200, 196, 186, 183 meines Spectralapparats lagen. Jenseits Violett konnte ich noch zwei schwache Streifen constatiren bei 215 und 230[1]).

Nach der anderen Seite des Spectrums vermehrten sich die Streifen, je weiter man nach Roth hin ging und drängten sich immer dichter zusammen. Die hellsten Stellen der Banden lagen bei folgenden Zahlen[1]).

73 75 78 82 84 86 89 91 94 96 99 101 104 107 111 113 115 119 121 125 127 131 134 138 141 145 147 153 158 161 169 173 183 186 196 200 215 230.

Im Roth konnte ich keine Streifen mehr constatiren, wie überhaupt hier das Spectrum sehr schwach war und bei 55 endigte. Plücker's Zeichnung (a. a. O.) enthält zwischen *F* und *G* (Frauenhofer) nur 11 Schwefellinien. In Sell's Licht sah ich deren 15. Zwischen *D* und *F* zeichnet Plücker[2]) 18 Linien, ich sah deren nur 17. Die von Plücker gezeichneten Linien im Roth konnte ich nicht bemerken. Die Natronlinie zeigte sich selbstverständlich stets. Dass trotz dieser Abweichungen hier das Schwefelspectrum vorlag und nicht etwa das des Stickstoffs, ergab sich nicht nur aus dem allgemeinen Charakter der Linien (die Stickstoffbanden sind gerade umgekehrt schattirt), sondern auch durch directe Vergleichung mit dem Spectrum einer schwefelhaltigen Wasserstoffflamme. Ein wenig Schwefeleisen in eine Wasserstoffentwicklungsflasche gebracht, liefert eine Flamme mit blauem Kegel, welcher, falls nicht zu viel Schwefel vorhanden, ein Schwefelspectrum liefert, welches Mulder schon beob-

[1]) Die Sonnenlinien zeigt derselbe Apparat auf folgenden Zahlen Na (*D*) = 70, *E*: 98.5, *b*: 97,5—98.5, *F*: 110, *G*: 159, *H'*: 200.

[2]) Plücker benutzte den Inductionsfunken im Schwefeldampf.

achtet (Journ. f. prakt. Chem. 111, S. 111), und das zwar sehr lichtschwach ist, aber dennoch erlaubt, die Uebereinstimmung zwischen ihm und dem Spectrum der Sell'schen Lampe zu constatiren. Man erkennt nicht nur die zahlreichen Linien in Grün und Hellblau, sondern auch die viel helleren Hauptstreifen im Indigo und Violett und bestimmte ich deren Lage auf 147, 161, 183, 200, woraus die Coincidenz mit den hellsten Streifen in Sell's Licht genügend erwiesen ist.

Bei einem Versuche, das Spectrum auf gewöhnliche Jodsilberplatten zu photographiren, zeigten nur die Banden, welche zwischen *G* und *H* liegen (158 bis 200) und 215 im Ultraviolett eine entschiedene chemische Wirkung, so dass also hauptsächlich diesem Theil des Lichtes die photographische Brauchbarkeit zu verdanken ist. Plücker zeichnet merkwürdiger Weise diese Hauptlinien des S-Spectrums sehr schwach und unbestimmt.

---

## 30. P. Weselsky: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenol.

(Eingegangen am 25. Januar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Dämpfe der salpetrigen Säure (aus Salpetersäure und Stärke entwickelt) werden von einer mit Eis gekühlten ätherischen Lösung des Phenols reichlich verschluckt. Unterbricht man das Einleiten, wenn die rothen Dämpfe den Raum über der Flüssigkeit erfüllen, und lässt die stets kalt gehaltene bräunlich-gelbe und trübe gewordene Flüssigkeit stehen, so erfüllt sie sich nach kurzer Zeit mit Krystallnadeln, deren Bildung schon während des Einleitens begann, und die zuletzt reichlich an den Wänden und am Boden des Gefässes aufsitzen. Man trennt dieselben von der Flüssigkeit durch ein Leinwandfilter mit der Filtrirpumpe, und presst sie hinterher in der Schraubenpresse ab; die abgelaufene Flüssigkeit liefert bei neuer Behandlung noch eine weitere, durch ein harziges Nebenprodukt unreinere Quantität dieser Verbindung. Dieselbe lässt sich durch Lösen in lauem Alkohol und Fällen mit Aether, worin sie unlöslich ist, reinigen, behält aber auch dann noch eine schwach-bräunliche Farbe. Sie ist sehr explosiv und brennt ohne Knall ab, wie Schiesspulver, mit Hinterlassung einer reichlichen Menge von Kohle. Von alkalischen Flüssigkeiten, und auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird sie zersetzt. Sie hat die Formel $C_6H_5N_2O.NO_2$ und ist dieser zufolge salpetersaures Diazophenol.

| | $C_6H_5N_2O.NO_2$. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 39.34 | 39.24 |
| H | 2.95 | 3.24 |
| N | 22.94 | 23.10. |

Löst man dieses Salz in einer angemessenen Menge verdünnter

Schwefelsäure (1 V. Schwefelsäure, 2 V. Wasser), fügt dann etwas Alkohol hinzu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Aether bis zur schwachen Trübung, so entsteht bald eine prächtige Krystallisation der schwefelsauren Verbindung, die nicht mehr explosiv ist, und bei 100° getrocknet werden kann.

| $C_6H_5N_2O, HSO_4$. | | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 33.02 | 33,24 |
| H | 2.75 | 2.71 |
| N | 12.85 | 12.78 |
| $SO_3$ | 36.69 | 36.42. |



Aus der Umsetzung dieses Salzes mit Chlorbaryum geht die gleichfalls vortrefflich krystallisirende salzsaure Verbindung hervor, welche beim Erhitzen verpufft.

| $C_6H_5N_2O.Cl$ | | Gefunden. |
|---|---|---|
| Cl | 22.68 | 22.46. |

Ein sehr schön krystallisirtes Platindoppelsalz entsteht aus der salzsauren Verbindung direct, aus der salpetersauren, sowie aus der schwefelsauren nach Zusatz von Platinchlorid, welches mit concentrirter Salzsäure gemischt war.

| $C_6H_5N_2O.Cl.ptCl_2$. | | Gefunden. |
|---|---|---|
| Pt | 30.25 | 30.50. |

---

In der Flüssigkeit, aus welcher sich das salpetersaure Diazophenol abgeschieden hatte, befinden sich noch Ortho- und Metanitrophenol, und zwar so reichlich, dass sich das in Rede stehende Verfahren auch für die Darstellung dieser beiden Produkte empfiehlt. Diese drei Verbindungen, salpetersaures Diazophenol und die beiden Nitrophenole, werden nämlich, wenn man vorsichtig arbeitet, in Mengen erhalten, welche den aus den folgenden Gleichungen sich ergebenden Zahlen nahe kommen.

I. $C_6H_6O + 2N_2O_3 = C_6H_4N_2O + N_2O_5 + H_2O$

II. $2C_6H_6O + N_2O_5 = 2C_6H_5(NO_2)O + H_2O$.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass das Resultat nur dann günstig ist, wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet (200 Gramm Phenol in einem Liter Aether gelöst, ist eine passende Menge).

Baeyer ist der Ansicht (diese Berichte VII, S. 966), das Diazoresorcin, welches ich (1871) beschrieben habe, müsse durch das Zwischenglied eines Nitrosoresorcins und dessen Umsetzung mit Resorcin entstanden sein. Nach der hier bewiesenen directen Bildung des Diazophenols mit salpetriger Säure, dürfte dieser intermediäre Vorgang nicht nothwendig angenommen werden müssen.

Ich habe Vorbereitungen getroffen, diesen Versuchen eine grössere Ausdehnung zu geben, und werde ausführliche Mittheilungen in der nächsten Zeit a. a. O. folgen lassen.

Wien, 24. Jänner 1875. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

## 31. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 26. Januar.)

### XIX. Brenzweinsäure aus Jodallyl.

Wie ich in einer früheren Notiz (diese Ber. V, 612) mittheilte, entsteht, ganz analog der Bildung von Tricarballylsäure aus Dichlorglycid (vergl. diese Ber. V, 360), beim Behandeln von Jodallyl mit überschüssigem Cyankalium ein Dicyanid, welches durch Kochen mit Kalihydrat eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung der Brenzweinsäure entstehen lässt. — In Gemeinschaft mit Hrn. Hörmann habe ich schon vor längerer Zeit diese zweibasische Säure eingehender untersucht und wir haben deren Identität mit der gewöhnlichen, längst bekannten Brenzweinsäure Arppe's mit aller Sicherheit nachgewiesen. — Ohne hier auf eine ausführliche Beschreibung unserer Untersuchung, die ich an anderem Orte geben werde, einzugehen, möchte ich nur eine neue, von uns aufgefundene Thatsache hervorheben, die von allgemeinerem theoretischen Interesse sein dürfte. Während nämlich die gewöhnliche Brenzweinsäure nach den bis jetzt bekannten Untersuchungen leicht durch Erhitzen in ihr Anhydrid übergeführt wird, kann die ihr isomere Aethylmalonsäure nach den Angaben der HH. Wislicenus und Urech (vergl. Ann. 165, 95) ein analoges Anhydrid nicht bilden, sondern erleidet sehr leicht, schon unter 160° C., Zerlegung in Kohlensäure und Buttersäure; ganz richtig ist dieses von Hrn. Wislicenus als einer der wesentlichsten Unterschiede der beiden genannten Säuren hervorgehoben worden. Allein unter allen Umständen trifft es doch nicht zu — denn nur wenn man die Brenzweinsäure schnell bis über die Siedetemperatur ihres Anhydrides (etwa bis zu 250° C.) erhitzt, wird dieses glatt, und ohne merkliche Kohlensäurebildung unter einfacher Wasserabscheidung gebildet; wenn man dagegen die Brenzweinsäure längere Zeit einer Temperatur von etwa 200—210° C. aussetzt, dann tritt auch bei ihr, wenigstens für einen Theil der erhitzten Masse, die Spaltung in Kohlensäure und Buttersäure ein. Sowohl für die aus Jodallyl, wie für die aus Weinsäure dargestellte Brenzweinsäure haben wir das aufs sicherste nachgewiesen, ohne jedoch, auch wenn das Erhitzen noch so lange fortgesetzt wurde, jemals eine vollständige Umsetzung in diesem Sinne erzielen zu können. Eine nicht unbeträchtliche Menge

von Anhydrid bleibt immer, wenn die Temperatur nicht höher gesteigert wird, im Destillirkölbchen zurück. Da wir diese Beobachtung zuerst an der aus Jodallyl dargestellten Säure machten, so glaubten wir Anfangs, in ihr ein Gemisch von Aethylmalonsäure und Brenzweinsäure unter Händen zu haben; allein das ist entschieden nicht der Fall: denn einmal lässt sich diese Säure bei rascher Destillation eben so glatt, wie die aus Weinsäure bereitete Brenzweinsäure, unter Bildung von nur Spuren Kohlensäure, in Anhydrid überführen — dann aber erleidet, wie schon gesagt, auch die letztere bei langsamen Erhitzen eine theilweise Zersetzung in Kohlensäure und Buttersäure — und endlich tritt bei beiden Säuren eine Kohlensäurebildung niemals schon bei 160° C., wie es bei der Aethylmalonsäure der Fall ist, ein, sondern erfolgt immer erst bei etwa 200° C. — Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass auch für die Aethylmalonsäure beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur eine Anhydridbildung möglich sein dürfte, und dann würde der wesentliche Unterschied beider Säuren durch die verschiedenen Temperaturen gegeben sein, bei denen ihre Zersetzungen eintreten. — Leider steht mir keine Aethylmalonsäure zu Gebote, mit der ich diesen Versuch selbst ausführen könnte, immerhin aber scheint mir auch die nur für die Brenzweinsäure festgestellte Thatsache insofern von besonderer Wichtigkeit zu sein, als wir hier für denselben Körper je nach der Temperatur (und zwar nicht einmal innerhalb weiter Grenzen) zwei Zersetzungen eintreten sehen, die so verschieden sind, dass wir für differente Verbindungen das Eintreten der einen oder der andern als durch die chemische Structur derselben bedingt erklären würden. —

## XX. Einwirkung von Cyankalium auf organische Halogenverbindungen.

Die in der vorigen Notiz mitgetheilten, an dem Jodallyl gemachten Erfahrungen führten mich zu dem naheliegenden Gedanken, die gleiche Reaction auch an dem, mit dem Chlorallyl isomeren, einfach gechlorten Propylen zu studiren, ob dabei nun ebenfalls gewöhnliche Brenzweinsäure, oder ein Isomeres derselben — etwa Dimethylmalonsäure — entstehen möchte. In jedem Fall versprach der Vergleich der beiden Reactionen einen Aufschluss darüber zu geben, in welcher Weise die Cyanwasserstoffaddition vor sich geht, das heisst an welche Stellen dabei mit Vorliebe die Cyangruppe tritt. — Auch die hierauf bezüglichen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hörmann ausgeführt, und zwar diente uns dazu gechlortes Propylen, das, nach der Vorschrift der HH. Friedel und Ladenburg (vergl. Ann. 142, 310) aus Aceton dargestellt, bei 28—30° C. siedete. Wir waren im höchsten Grade

überrascht, als wir bei unsern ersten Versuchen, die wir, genau wie es früher für das Jodallyl beschrieben wurde, anstellten, keine Spur einer organischen Säure[1]), weder einer flüchtigen (etwa einer Isocrotonsäure), noch einer krystallisirenden Säure erhielten. Natürlich wurden nun die Versuche vielfach unter Anwendung der verschiedensten Vorsichtsmassregeln und mit den verschiedensten Abänderungen wiederholt, jedoch stets mit dem nämlichen, vollständig negativen Erfolg.

Ob überhaupt das gechlorte Propylen fähig ist, sich unter Bildung eines organischen Mono- oder Dicyanid's mit Cyankalium umzusetzen oder nicht, vermögen wir nicht zu entscheiden. Jedenfalls haben wir experimentell nachweisen können, dass schon beim Kochen von gechlortem Propylen mit alkoholischer Cyankaliumlösung unter langsamer Ammoniakentwicklung ein gasförmiger Kohlenwasserstoff — allen seinen Reactionen nach Allylen — gebildet wird. Bei tagelang anhaltendem Kochen geht diese langsame Zersetzung ununterbrochen fort und wird die Reaction, auch wenn man nun alkoholische Kalilauge zusetzt, nicht viel beschleunigt, so dass wir bei Verarbeitung einigermaassen grösserer Mengen des gechlorten Propylens 3—4 Wochen lang das Kochen fortsetzen mussten, bis endlich die Ammoniak- und Kohlenwasserstoffentwicklung als beendet angesehen werden konnte. Destillirt man nun nach dem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure den Alkohol ab, so bleibt eine wässrige Lösung, die gar keine organische Substanz mehr enthält: der Kohlenstoff des Cyankaliums ist vollständig zu Kohlensäure oxydirt worden.

Zu den eben beschriebenen genau entsprechenden Resultaten führte eine andere Versuchsreihe, die wir mit dem sogen. Methylchloracetol in Betreff seines Verhaltens gegen Cyankalium ausführten. Auch hier ist das Fixiren eines analogen Dicyanids, oder die Ueberführung desselben in eine zweibasische Säure, ganz unmöglich. Bei vollständiger Durchführung der Reaction, die ebenfalls sehr langsam geht und wochenlang fortgesetztes Kochen erfordert, wird auch schliesslich nur Kohlensäure und Allylen, oder ein demselben naheverwandter Kohlenwasserstoff, erhalten. —

Im Anschluss an eine frühere Untersuchung (vergl. diese Ber. V, 613), welche für die Oelsäuren die Fähigkeit, sich direct Cyanwasserstoff zu addiren, ausschloss, habe ich Hrn. Scheid veranlasst, die Einwirkung von Cyankalium auf die Trichlorcrotonsäure, resp. deren Aether, zu studiren; die ausführliche Beschreibung dieser interessanten Untersuchung muss ich mir für einen andern

[1]) Abgesehen von geringen Mengen einer braunen Harzsäure, die wohl der Oxydation des Alkohols ihre Entstehung verdankt.

Ort vorbehalten. Hier sei nur erwähnt, dass auch die Trichlorcrotonsäure keiner directen Umsetzung ihrer Chloratome mit Cyankalium fähig ist, sondern dass man aus ihr beim Behandeln nach der gewöhnlichen Cyanirungsmethode neben Kohlensäure nur ein Gemisch, wie es scheint, verschiedener Kohlenwasserstoffe erhält. —

Die im Vorstehenden kurz mitgetheilten Untersuchungen beweisen zunächst nur die einfache Thatsache, dass es auch in der fetten Reihe nicht unter allen Umständen, wie man bis jetzt wohl allgemein annahm, gelingt, aus Halogenverbindungen auf dem Wege der Cyanirung Carboxylderivate mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen. Allein mit der Feststellung dieser Thatsache scheint mir doch nur der geringere Theil der Wichtigkeit derartiger Untersuchungen ausgedrückt. Denn wenn wohl nicht leicht Jemand der Ansicht widersprechen wird, dass es wesentlich von der Stellung, welche das mit der Cyangruppe neu einzuführende Kohlenstoffatom den in der Halogenverbindung enthaltenen Kohlenstoffatomen gegenüber einnehmen wird oder würde, abhängt, ob sein Eintritt in die Verbindung erfolgt oder nicht — so ist es klar, dass mit der Fortsetzung dieser Untersuchung und ihrer Ausdehnung auf möglichst viele Verbindungen der verschiedensten Structur uns das Mittel geboten ist, Aufschluss darüber zu erlangen, welche Kohlenstoffaneinanderlagerungen besonders leicht, welche schwer, und welche gar nicht erzielt werden können. Es wird uns damit die Hoffnung eines tiefern Einblicks in die Constructionen der Kohlenstoffkerne eröffnet, und ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass ich nach allen Richtungen hin Versuche anstellen lasse, die uns in dieser Beziehung Aufschluss versprechen können.

Freiburg, 21. Januar 1875.

---

## 32. Alfred Kretzschmar: Ueber die Einwirkung einiger Säurechloride auf Amide.

(Eingegangen am 27. Januar.)

### 1) Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan und Oxamethan.

In einer im vorigen Jahre erschienenen Notiz[1]), welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Salomon veröffentlichte, ist die Existenz des Acetylurethans und des Acetyloxamethans bewiesen worden. Wir

[1]) Journ. f. pr. Chem. 9, 290.

erhielten diese Verbindungen durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan und Oxamethan gemäss folgenden Gleichungen:

$$1)\ CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + COCH_3Cl = \overset{\uparrow}{HCl} + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOCH_3\end{matrix}$$

$$2)\ \begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH_2\end{matrix} + COCH_3Cl = \overset{\uparrow}{HCl} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHCOCH_3\end{matrix}$$

Das Verhalten dieser beiden Körper habe ich näher studirt, und zugleich die Einwirkung anderer Chloride auf eine Anzahl Amide einer Untersuchung unterworfen. Um mir den ruhigen Fortgang meiner weitern Arbeiten zu sichern, erlaube ich mir die bisher erhaltenen Resultate in der Kürze mitzutheilen.

Zunächst entsprechen die Zersetzungen der beiden zuerst erwähnten acetylirten Körper nicht den im Voraus gehegten Erwartungen. Das Acetyl ist in diesen Verbindungen sehr lose gebunden und spaltet sich bei Einwirkung von Kali und Ammoniak sehr leicht wieder ab So ging die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Acetylurethan folgendermaassen vor sich:

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOCH_3\end{matrix} + 2KOH = K_2CO_3 + CH_3COOC_2H_5 + NH_3.$$

Acetyloxamethan gab mit alkoholischer Kalilauge oxalsaures Kali, essigsaures Kali, Ammoniak und Alkohol:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONHCOCH_3\end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + CH_3COOK + C_2H_5OH + NH_3$$

Ganz ähnlich verlief die Zersetzung der Körper mit alkoholischem Ammoniak.

### 2) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan.

Werden äquivalente Mengen Benzoylchlorid und Urethan auf 150—160° längere Zeit erhitzt, so erhält man unter Austritt von Salzsäure und Kohlensäure einen prächtig krystallisirenden, bei etwa 163° schmelzenden Körper, dessen Analyse folgende Resultate gab:

I) 0.229 Gr. Sbstz. gaben $\begin{cases}0.472\ CO_2 = 0.12873\ C = 56.2\ pCt.\ C\\0.1095\ H_2O = 0.01215\ H = 5.8\ pCt.\ H\end{cases}$

0.186 Gr. Sbstz. gaben 19.5 CC. N = 11.8 pCt. N

II) 0.143 Gr. Sbstz. gaben $\begin{cases}0.294\ CO_2 = 0,0802\ C = 56.1\ pCt.\ C\\0.07\ H_2O = 0.00777\ H = 5.4\ pCt.\ H\end{cases}$

0.260 Gr. Sbstz. gaben 28 CC. N = 11.7 pCt. N.

Es lässt sich daraus die empirische Formel berechnen. $C_{11}H_{12}N_2O_4$. Aus der Vergleichung derselben mit dem Vorgang der Reaction ist ersichtlich, dass 2 Moleküle Urethan in Wirkung getreten sind, und dass neben Salzsäure und Kohlensäure auch noch Alkohol frei geworden ist. Die Kohlensäure ist höchstwahrscheinlich

einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Der Process könnte also formulirt werden:

$$2\left[CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right]+C_6H_5COCl=HCl+C_2H_5OH$$
$$+CO\begin{matrix}N\overset{H}{C_6H_5}CO\\N\overset{H}{C}OOC_2H_5\end{matrix}.$$

Es wäre dies ein Benzoylallophansäureäther. Mit alkoholischem Ammoniak habe ich daraus bereits einen andern Körper dargestellt, mit dessen näherer Untersuchung ich soeben beschäftigt bin.

3) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan.

Die Reaction verläuft nicht so einfach, wie man vermuthen sollte. Es findet hier vielmehr ein vollständiger Zerfall statt; unter den Zersetzungsprodukten habe ich Salzsäure, Kohlensäure, Benzoësäureäther und Benzoësäure nachgewiesen,

---

Sämmtliche Reactionen habe ich auch in umgekehrter Weise ausgeführt, um den Mechanismus derselben besser beurtheilen zu können. So habe ich Chlorkohlensäureäther auf Acetamid und Benzamid, Aethyloxalsäurechlorid auf Benzamid wirken lassen. Doch scheinen diese Reactionen mit Ausnahme des Versuchs von Ossikovszky und Barbaglia[1]), hier ganz anders zu verlaufen. Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetamid ergab z. B. Kohlensäure, Salmiak und Essigsäureäther; die des Chlorkohlensäureäthers auf Benzamid lieferte ganz analog Kohlensäure, Salmiak und Benzoësäureäther. Ich bin zur Zeit noch mit der specielleren Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt und hoffe in kürzester Frist in ausführlicher Abhandlung darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Leipzig, den 25. Januar 1875.

---

## 33. A. W. Hofmann: Noch einige Bemerkungen über Senföle.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIX.)

Gelegentlich einer kurzen Mittheilung über das Crotonylsenföl[2]), welche ich der Gesellschaft vor mehreren Monaten vorgelegt habe, ist bereits kurz erwähnt worden, dass ich nach demselben Verfahren, welches die Crotonylverbindung geliefert hatte, auch noch das höher gelegene Homologon, das Angelicasenföl gewonnen habe.

Für die Darstellung war das im Handel vorkommende Amylen,

---

[1]) Diese Berichte V, 667.
[2]) Hofmann, diese Berichte VII, 316.

welches beiläufig bemerkt, gewöhnlich eine sehr unreine Substanz ist, mit Brom behandelt und das gebildete Dibromid mit Ammoniak digerirt worden. Es war auch in diesem Falle ein Gemenge primärer und secundärer Monamine und Diamine entstanden, welche durch Alkali in Freiheit gesetzt wurden. Man begnügte sich die flüchtigeren Basen von den minder flüchtigen durch Destillation zu trennen; erstere wurden besonders aufgefangen, so lange ein Tropfen noch die Senföl-Reaction gab. Diese niedriger siedenden Producte enthalten offenbar eine erhebliche Menge von Angelylamin und wurden ohne Weiteres nach dem bekannten Verfahren in Senföl verwandelt. Man erhielt auf diese Weise eine bei 190° siedende Flüssigkeit von charakteristischem, aber schon etwas abgeschwächtem Senföl-Geruch, deren Analyse zu der Formel

$$C_6H_9NS = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$$

führte.

Das Angelicasenföl verbindet sich, wie alle übrigen Senföle mit Ammoniak zu einer weissen krystallinischen Verbindung, welche ebenfalls analysirt worden ist. Sie enthält

$$C_6H_{12}N_2S = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\CS\end{matrix}\right\}N, H_3N.$$

Dieser Sulfoharnstoff krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 103°.

In der oben citirten Mittheilung hab' ich auch einiger Versuche gedacht, welche zur Erzeugung des Vinylsenföls angestellt wurden. Bei der Destillation der Aethylenbasen aus dem Producte der Einwirkung des Aethylenbromids auf Ammoniak hatte man einen flüchtigen Antheil erhalten, welcher consecutiv mit Schwefelkohlenstoff und Sublimat behandelt, Spuren eines senfölartigen Körpers lieferte. Ich hatte auf diese Beobachtung hin die Vermuthung ausgesprochen, dass die in Rede stehende Reaction ähnlich wie in der Crotonyl- und Angelylreihe das primäre Monamin der Vinylreihe liefern könne,

$$C_2H_4Br.2H_3N = NH_4Cl + (C_2H_3)H_3NCl,$$

und hatte gehofft diesen Körper als Senföl fassen zu können; allein alle Versuche, die Hr. Dr. Römer in mannichfaltiger Weise hat variiren wollen, sind fehlgeschlagen. Ich muss es daher ganz und gar dahingestellt sein lassen, ob sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylen wirklich Vinylamin erzeuge. Jedenfalls können nur Spuren entstehen.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch nochmals die Einwirkung des Ammoniaks auf Bromvinyl unter den mannichfachsten Bedingungen studirt, aber keine Reaction erzielen können.

---

Ich bin im Laufe dieser Versuche auf einige Beobachtungen gestossen, welche ich mich beeile der Gesellschaft vorzulegen, da sie,

theilweise wenigsten, irrthümliche Auffassungen, welche ich früher ausgesprochen habe, berichtigen.

In einer meiner ersten Mittheilungen über Senföle [1]) bemerkte ich, dass man zur Darstellung dieser Verbindungen keineswegs reinen Monamins bedürfe, sondern das Rohproduct der Einwirkung der Alkoholjodide oder -bromide auf Ammoniak für die Senfölbildung verwenden könne. Besondere bei dieser Gelegenheit in der Aethylreihe angestellte Versuche hatten mich gelehrt, dass das tertiäre Monamin kein Senföl mehr liefere, mich aber gleichzeitig zu der Ansicht geführt, dass die secundären Monamine der Senfölbildung noch fähig seien. Ich hatte mir dieses Verhalten erklärt, indem ich zunächst die Bildung von diäthylsulfocarbaminsaurem Diäthylamin annahm, welches sich bei der Behandlung mit einem Metallchlorid in Diäthylaminchlorhydrat und ein Metallsalz der Diäthylsulfocarbaminsäure umsetze. Beim Sieden endlich würde letzteres in Aethylsenföl übergehen, allein statt des bei der analogen Umbildung des äthylsulfocarbaminsauren Salzes gebildeten metallischen Hydrosulfids müsse in diesem Falle ein Mercaptid erzeugt worden.

$$(CS)\,C_2H_5N\,.\,\left.\begin{matrix}C_2H_5\\M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\M\end{matrix}\right\}S.$$

Ich hatte aber nicht unterlassen dieser Erklärung hinzuzufügen [2]), „Es muss indessen bemerkt werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser noch in siedendem Alkohol auf. Bestand dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so musste er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch directe Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilberchlorid eine Verbindung bilden, welche in siedendem Wasser sowohl als Alkohol vollkommen unlöslich ist."

Die obigen Schlussfolgerungen sind hinfällig, insofern sie sich auf falsche Voraussetzungen stützen. Das Diäthylamin, welches zu dem Versuche gedient hatte, war aus Diäthyloxaminsäureäther erhalten und durch Darstellung und Analyse eines Platinsalzes auf seine Reinheit geprüft worden. Aus der so geprüften Base war ganz unzweideutig Aethylsenföl gewonnen worden. Ich hatte mich damals mit einem qualitativen Versuche begnügt. Als man aber kürzlich eine grössere Menge Senföl bereiten und zu diesem Behufe ein Amingemenge verwenden wollte, welches vorzugsweise aus Diäthylamin, mit wenig Aethylamin gemischt, bestand, zeigte alsbald die ganz geringe Aus-

[1]) Hofmann, diese Berichte I, 171.
[2]) *Loc. cit.*

beute, dass sich das Diäthylamin an dem Processe nicht betheiligt haben konnte. Noch besass ich eine erhebliche Menge des zu dem früheren Versuche verwandten vermeintlich reinen Diäthylamins; es lieferte auch jetzt wiederum unzweideutig Senföl, als man aber die Gesammtmenge der Base in ein Platinsalz verwandelt, dieses durch Krystallisation gereinigt und nachdem seine Reinheit durch die Analyse constatirt worden war, durch Schwefelwasserstoff zersetzt hatte, gewann man aus dem so erhaltenen Chlorhydrat ein Diäthylamin, welches keine Spur von Senföl mehr lieferte. Es musste also in dem ursprünglich angewandten Product noch eine Spur von primärer Base vorhanden gewesen sein, welche bei der Empfindlichkeit der Senfölreaction hinreichend war, um den Irrthum zu veranlassen.

Durch die Güte des Hrn. Baeyer bin ich in den Stand gesetzt worden, diese Beobachtung in der Methylreihe zu bestätigen. Auf meine Bitte hat mir derselbe eine Probe des aus Dimethylanilin dargestellten reinen Dimethylamins übersendet. Dieses Präparat liefert ebenfalls kein Senföl mehr.

Auch bei der Untersuchung der Amylbasen hat man, wie nicht anders zu erwarten stand, vollkommen analoge Erscheinungen beobachtet. Da die Siedepuncte des Amylamins (95°) und Diamylamins (185°) weitauseinander liegen, so hat die Darstellung des reinen secundären Amins keine Schwierigkeit. Aus diesem bei 185° siedenden Diamylamin, dessen Reinheit überdies durch eine Analyse des Chlorhydrats festgestellt worden war, erhielt man kein Senföl mehr.

Man kann also auch nicht, wie ich früher glaubte[1]) ein primäres und secundäres Amin durch Combination der Isonitril- und der Senfölreaction von einander unterscheiden, da beide Reactionen ausschliesslich den primären Monaminen angehören. Stellen sich bei der Untersuchung die beiden Reactionen ein, so weiss man sicher das ein primäres Monamin vorhanden ist; bleiben sie aus, so ist die Abwesenheit eines solchen nachgewiesen und es ist nunmehr noch weiter zu erforschen, ob die Base eine secundäre oder tertiäre ist.

Was die Empfindlichkeit der Isonitril- und Senfölreaction auf primäre Monamine anlangt, so ist dieselbe eine ausserordentlich grosse und es würde, wenn reine primäre Basen vorliegen, schwer sein zu entscheiden, welcher von beiden der Vorzug gebührt. Hat man es aber mit einer Mischung von Monaminen verschiedener Ordnung zu thun, so ist die Isonitrilreaction zuverlässiger. Wer sich nicht mit der Darstellung der Senföle besonders beschäftigt hat, ist leicht geneigt einen Ueberschuss von Sublimatlösung zu der Lösung der alkylsulfocarbaminsauren Alkylamine zusetzen; in diesem Falle wird das Senföl selbst entschwefelt, es entsteht ein Cyansäureäther, welcher alsbald mit dem

[1]) Hofmann, diese Berichte III, 767.

Wasser in geruchlosen Monalkylharnstoff und Kohlensäure zerfällt oder es wird das primäre Amin geradezu zurückgebildet. So kommt es, dass man aus einer Mischung von Monaminen, in welcher nur geringe Mengen des primären Amins vorhanden sind, des Oefteren kein Senföl erhält.

Verringert man aber in einem zweiten Versuche die Quantität des zugesetzten Quecksilberchlorids, so erscheint alsbald der Geruch des Senföls und bei der Destillation gehen Tropfen der Verbindung über. Man thut daher bei derartigen Versuchen wohl das alkylsulfocarbaminsaure Salz zunächst mit der geringsten Menge Sublimatlösung zu erhitzen. In zweifelhaften Fällen wird man ausserdem immer noch auf die Isonitrilreaction zurückgreifen, bei welcher ähnliche Schwierigkeiten nicht auftreten.

---

## 34. C. Loring Jackson: Ueber Methyl- und Benzylmonoselenid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXL; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Methylmonoselenid $(CH^3)^2Se$. Die von Wöhler und Dean[1]) unter diesem Namen beschriebene Substanz ist nicht Monoselenid sondern Methyldiselenid, wie dies nach Hrn. Rathkes[2]) Versuchen in der Aethylreihe nicht bezweifelt werden konnte. Das Monoselenid ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Dies kann leicht nach der Methode gewonnen werden, welche Rathke zur Bereitung des Aethylmonoselenids angewendet hat, nämlich durch Destillation von Phosphorpentaselenid mit starker Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium. Es destillirt alsdann nebst Wasser eine gelbe Flüssigkeit über. Nachdem das Destillat vom Wasser getrennt ist, wird zugleich entstandenes Diselenid durch fractionirte Destillation abgeschieden.

Das Methylmonoselenid $(CH^3)^2Se$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von äusserst unangenehmem Geruch. Es siedet bei 58.2° und brennt mit blauer Selen-Flamme. Es sinkt in Wasser unter und wird bei längerer Berührung davon zersetzt, indem sich Selen abscheidet. Rascher geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Es löst sich in Alkohol und Aether, wird weder durch Salzsäure, noch durch Natriumhydrat angegriffen, löst sich aber in starker Salpetersäure.

Methylselenid-Platinchlorid $[(CH^3)^2Se]^2PtCl^4$. Methylselenid giebt mit wässrigem Platinchlorid einen blassrothen Nieder-

---

[1]) Wöhler und Dean, Ann. Chem. Pharm. 97, S. 1.
[2]) Rathke, Ann. Chem. Pharm. 152, S. 208.

schlag, der beim Kochen mit Wasser citronengelb wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Körper rein erhalten.

Er bildet Blättchen, die aus federartig gruppirten Nadeln bestehen. Bei ziemlich niedriger Temperatur wird er schwarz und giebt Methylselenid ab; jedoch ist sehr starkes Glühen nothwendig, bis er reines Platin hinterlässt. Er ist sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

**Methylselenidnitrat** $(CH^3)^2Se(NO^3)OH$. (?) Methylselenid löst sich unter Entwickelung rother Dämpfe in starker Salpetersäure. Beim Verdampfen der Lösung bilden sich farblose oft zolllange Prismen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol rein erhalten werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90.5°; sie verflüchtigen sich unter 100°. In Wasser und heissem Alkohol sind sie sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

**Methylselenid-Chlorid** $(CH^3)^2SeCl^2$. Eine concentrirte wässrige Lösung des vorhergehenden Körpers giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von farblosen Schuppen, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Der Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol breite weisse, perlmutterartig glänzende Schuppen von unangenehmem Geruch. Schmelzp. 59.5°. Er scheint sich bei ungefähr 70° zu zersetzen; er ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, besonders in heissem, weniger in Aether.

**Methylselenid-Bromid** $(CH^3)^2SeBr^2$ wurde wie das Chlorid bereitet. Der durch Bromwasserstoff entstehende Niederschlag ist gelb. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er breite schwefelgelbe Schuppen mit Perlmutterglanz und von widerlichem Geruch. Er schmilzt unter Zersetzung bei 82°, ist unlöslich in Aether, nur wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol löst sich ein Theil; der Rest schmilzt, wobei er dunkelbraun wird. Beim Erkalten tritt plötzliche Krystallisation ein, es entwickelt sich ein starker Geruch nach $(CH^3)^2Se$ und die Mutterlauge färbt sich braun. Die Substanz scheint sich daher in $(CH^3)^2Se$ und $Br^2$ zu zerlegen und beim Abkühlen wieder regenerirt zu werden. In der That verbinden sich Methylselenid und Brom direct zu $(CH^3)^2SeBr^2$.

**Methylselenid-Jodid** $(CH^3)^2SeJ^2$. Jodkalium ruft in der Lösung des Nitrats einen ziegelrothen Niederschlag hervor. Die Verbindung ist sehr wenig stabil, selbst in Vacuo wird allmählich Jod frei. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen zersetzen sich indess beim Eindampfen. Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Ein Versuch, das Oxyd $(CH^3)^2SeO$ durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd zu erhalten, hatte keinen Erfolg. Das Cyanid $(CH^3)^2SeCy^2$ scheint sehr unbeständig zu sein. Beim Zersetzen des

Chloride mit Silbersulfat wurden weisse Nadeln erhalten, welche vermuthlich $(CH^3)^2SeSO^4$ sind.

Körper, welchen die obigen Verbindungen sich zur Seite stellen, sind aus $(C^2H^5)^2Se$ von Joy[1]), aus $(C^2H^5)^2Te$ von Mallet[2]) und von Wöhler[3]) dargestellt worden.

II. Benzylmonoselenid $(C^7H^7)^2Se$. Eine alkoholische Lösung von Natriumhydrat wird mit $P^2Se^5$ versetzt und nach der Bildung des $Na^2Se$ mit Benzylchlorid behandelt. Beim Verdampfen des Alkohols bilden sich anfangs lange weisse Nadeln von Benzylmonoselenid, alsdann gelbe Schuppen von Benzyldiselenid[4]). Das Monoselenid kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt werden. Es kann, ausser in Nadeln, auch in breiten gut ausgebildeten Prismen erhalten werden, besonders dann, wenn bei seiner Bereitung ein Ueberschuss von Benzylchlorid gebraucht worden ist. Es hat nur schwachen Geruch. Schmelzp. 45.5°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, brennt mit russender Flamme, welche die blaue Selenfärbung zeigt.

Benzylselenid-Platinchlorid $[(C^7H^7)^2Se]^2PtCl^4$, wird aus der alkoholischen Lösung des Selenids mittelst Platinchlorid als gelbes Pulver gefällt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, woraus keine Krystalle zu erhalten sind.

Wenn Benzylselenid mit Salpetersäure gelinde erwärmt wird, so entsteht eine weisse Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne rhombische Krystalle vom Schmelzp. 88° liefert. Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Die alkoholische Lösung dieses Nitrats liefert mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der, aus Alkohol krystallisirt, gelbe Nadeln bildet. Schon unter dem Siedepunkt des Alkohols wird er zersetzt, unter Abgabe von Selen und Dämpfen, welche den Geruch des Benzylchlorids besitzen. Beim Behandeln des Nitrats mit Bromwasserstoff scheidet sich sofort Selen ab, und Dämpfe, welche die Augen stark reizen, entwickeln sich. Bromnatrium ruft dieselben Erscheinungen, nur langsamer, hervor. Jodkalium bewirkt in der Lösung des Nitrats einen gelben Niederschlag, welcher bald braun wird. Das Chlorid und Bromid des Benzylselenids scheinen sich also in folgender Weise zu zersetzen:

$$(C^7H^7)^2SeBr^2 = Se + 2C^7H^7Br,$$

während die Zersetzung des Methylselenid-Bromids sich folgendermaassen zu vollziehen scheint:

$$(CH^3)^2SeBr^2 = (CH^3)^2Se + Br^2.$$

---

1) Joy, Ann. Chem. Pharm. 86, S. 36.
2) Mallet, Ann. Chem. Pharm. 79, S. 226.
3) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 84, S. 69.
4) Vgl. diese Berichte VII, S. 1277.

Der Eintritt der Phenylgruppen in das Molecul des Methylselenids bedingt also eine bemerkenswerthe Verschiedenheit der Zersetzungsproducte.

---

## 35. C. Bender: Das Gas der Aepfel.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Presst man Aepfelmark, so beobachtet man leicht ein Auftreten von Gasbläschen, welche aufsammelbar sind, wenn man die Pressung unter Quecksilber vornimmt. Es hat jedoch Schwierigkeiten sich auf diesem Wege eine grössere Quantität des Gases zu verschaffen und ich bediente mich daher behufs Ausführung einer Gasanalyse folgender Darstellungsmethode des Gases.

In einem geräumigen Glaskolben wurde destillirtes Wasser zum Sieden erhitzt. Nach längerem Sieden wurde dasselbe, vor Luftzutritt geschützt, erkalten gelassen. Die in passende Stücke geschnittenen Aepfel wurden in das noch lauwarme Wasser eingetragen. Eine Gasleitungsröhre, ebenfalls mit destillirtem, luftfreien Wasser gefüllt, führte unter Quecksilber. Das Aufsammeln geschah in einem Quecksilbergasometer. Das Gas wird bei der Temperatur von 60° schon leicht entbunden, es findet sich aber demselben immer noch etwas Luft beigemengt, welche, da sie allen festen Körpern anhaftet, nicht ganz vermieden werden kann. Eine lebhafte Gasentwicklung erfolgt bei dem Kochpunkte des Wassers. Da bei der erwähnten Darstellungsweise immer etwas Flüssigkeit in den Gasometer mit übergeht, so wurde der Versuch soweit fortgesetzt, bis durch die nachströmenden Wasserdämpfe die übergegangene Flüssigkeit auf nahezu 100° C. gebracht war. Die Vertheilung der gewonnenen Gasmenge in verschiedene Eudiometerröhren geschah sobald als möglich, um eine Absorption des Gases durch diese Flüssigkeit thunlichst zu verhindern.

Die zum Versuche angewandten Aepfel waren Kohläpfel von mittlerer Grösse. Die Ausbeute betrug bei vier Aepfeln etwa 100 CC. bei mittlerer Temperatur gemessen.

Bei einer ersten und zweiten Darstellung gelang es mir nur sehr unvollkommen die Luft auszuschliessen, ich gebe daher die Resultate einer Analyse des Gases einer dritten Darstellung.

43.89 CC. des feuchten Gases bei der Temperatur $t = 11.3^0$ C. und dem Barometerstande $b = 758^{mm}$ Quecksilberdruck gemessen, gaben an concentrirte Kalilauge 17.64 CC. Kohlensäure, an Pyrogallussäure 0.19 CC. Sauerstoff ab. Das übrig gebliebene Gas war nicht brennbar. Ein brennender Körper erlosch darin, es war offenbar Stickstoff. Da bei dem ganzen Versuche weder der Barometerstand noch die Temperatur des Zimmers sich änderte, so erhalten wir direkt: in 100 Theilen des Gases:

40.20 pCt. Kohlensäure
0.43 pCt. Sauerstoff
59.37 pCt. Stickstoff.

Das Vorhandensein einer so bedeutenden Stickstoffmenge war mir auffallend. Ich trocknete daher eine andere Portion des Gases mit Hülfe einer von concentrirter Schwefelsäure durchtränkten Coakskugel. Nach dem Hinzubringen einer genügenden Quantität getrockneten Sauerstoffgases ergab eine beabsichtigte Entzündung des Gasgemisches eine Contraction von etwa 0.1 pCt., eine Quantität, welche offenbar auf Rechnung der Ablesungsfehler und der Nichtberücksichtigung des cubischen Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers, sowie des Ausdehnungscoefficienten des Glases geschrieben werden kann.

Das Gas der Aepfel enthält also nur Kohlensäure und Stickstoff. Beide sind, wie anderweitige Analysen mir zeigten, in wechselnden Mengen darin enthalten. Aeltere Aepfel, namentlich morsche, enthalten eine grössere Quantität Kohlensäure. Bei der dritten Darstellung war ein etwas morscher Apfel verwendet worden. Das Verhältniss von Kohlensäure zu Stickstoff war ein bedeutend grösseres als bei einer früheren Darstellung des Gases, wobei auf 31.07 pCt. Kohlensäure 68.93 pCt. Stickstoff gefunden wurden.

Sauerstoff findet sich wohl nicht in dem Gase der Aepfel vor, denn es ist bekannt, dass eine jede Berührung des Aepfelmarks mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine Bräunung des ersteren erzeugt. Aus diesem Grunde dürfen wir auch der Ansicht nicht Raum geben, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft mit dem Stickstoffgehalt des Aepfelgases in näherer Beziehung stehe. Es müsste in diesem Falle das Verhältniss von Kohlensäure zu Stickstoff ein mehr constantes sein und wenigstens nicht in dem Grade variiren, wie es mir anderweitig ausgeführte Analysen ergeben haben. Die Frage nach der Bildung des Gases ist wohl kaum vorläufig zu beantworten. Es lässt sich vermuthen und ist sogar wahrscheinlich, dass die Kohlensäure das Produkt einer fortwährenden Gährung innerhalb der Aepfel ist, hervorgerufen durch ein Ferment, welches in den Zeiten der Reife sich bildet. Anderweitig hierbei entstehende Produkte mögen mit den übrigen Bestandtheilen secundäre Verbindungen eingehen, wie der Alkohol mit den in den Aepfeln enthaltenen Säuren: Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Es gelingt auch in dem Destillat des Aepfelextracts Alkohol nachzuweisen. Hierdurch könnte auch der mildere Geschmack älterer, gelagerter Aepfel theilweise erklärt werden.

Was die beträchtliche Menge des Stickstoffs anbelangt, so kann dieselbe nicht durch die schon von Saussure gefundene Thatsache, dass die Pflanzen im Lichte neben Sauerstoffgas auch Stickstoff entwickeln, erklärt werden. Mir ist unbekannt, ob solche Untersuchungen speciell auf Früchte und namentlich auf reife Früchte ausgedehnt

worden sind. Die gefundenen analytischen Resultate eröffnen weitere Perspectiven und mögen daher vorliegende Zeilen als eine vorläufige kurze Notiz aufgefasst werden.

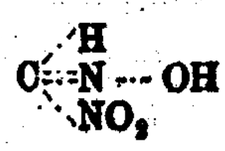
Speier, im Januar 1875.

---

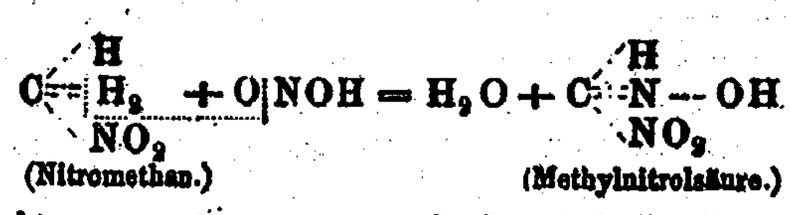
## 36. J. Tscherniak: Ueber die Methylnitrolsäure.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Es sind bisher 3 Vertreter der interessanten Klasse von Körpern die man „Nitrolsäuren" genannt hat, bekannt, die Aethyl-, Propyl-[1]) und Butylnitrolsäure[2]). Das einfachste Glied dieser Reihe, die Methylnitrolsäure



ist bis jetzt nicht näher untersucht worden. Zwar hat Hr. V. Meyer bereits vor längerer Zeit gezeigt[3]), dass ein schön krystallisirter Körper aus Nitromethankalium mit salpetriger Säure entsteht, dessen totale Analogie mit der Aethylnitrolsäure es nicht zweifelhaft erscheinen liess, dass er in der nämlichen Weise wie diese entsteht:



(Nitromethan.) (Methylnitrolsäure.)

Versuchte man aber genau nach dem bei der Darstellung der Aethylnitrolsäure angewandtem Verfahren, grössere Mengen Methylnitrolsäure zu gewinnen, so wurde der krystallisirte Körper nicht erhalten. Einige Versuche zeigten bald, dass die Methylnitrolsäure in wässeriger Lösung äusserst zersetzbar ist, und dass man sie nur dann erhält, wenn man bei ihrer Bereitung jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet. Folgendes Verfahren führt leicht zur Gewinnung reiner Methylnitrolsäure:

5 Gr. Nitromethan werden mit soviel Wasser versetzt als zur vollständigen Lösung desselben nöthig ist und 8 Gr. $KNO_2$ in mässig verdünnter, wässeriger Lösung hinzugegeben. Man wirft dann in die Flüssigkeit so viel Eis, bis die Temperatur derselben auf 0° gesunken ist und dabei noch viel ungeschmolzenes Eis bleibt. Nun werden 4 Gr. $H_2SO_4$ mit viel $H_2O$ verdünnt, durch Hineinwerfen von Eisstückchen abgekühlt, und die auf 0° gebrachte Flüssigkeit zur Nitro-

---

[1]) V. Meyer. Liebig's Ann. 175, 98 und 114.
[2]) E. Demole, ibid. S. 186.
[3]) Diese Ber. VI, S. 1495.

methanlösung langsam gegossen, unter fortwährendem Umrühren der letzteren. Die durch salpetrige Säure grün gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt, (die Alkalisalze der Methylnitrolsäure sind wie die der übrigen Nitrolsäuren roth gefärbt,) und verdünnte Schwefelsäure genau bis zur Entfärbung zugefügt. Man versetzt mit etwas geschlemmtem, kohlensauren Kalk [1]), um freie salpetrige Säure zu entfernen und schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens an Aether; der Aether wird abgezogen und über Schwefelsäure dem Verdunsten überlassen. Nach einiger Zeit erhält man eine prachtvolle, aus durchsichtigen Prismen bestehende Krystallisation.

0.1250 Substanz wurden in einem Rohr mit sehr langen Kupferoxyd- und Kupferschichten langsam verbrannt [2]) und gaben 0.0284 $H_2O$ und 0.0586 $CO_2$

| | Berechnet für $CH_3N_2O_3$. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 13.33 | 12.82 |
| H | 2.22 | 2.52. |

Die Methylnitrolsäure stellt grosse glänzende Krystalle dar, welche denen der Aethylnitrolsäure ähnlich sind. Aus verdünnter, ätherischer Lösung krystallisirt sie in Nadeln von mehreren Zollen Länge. Sie schmilzt bei 64° unter gleichzeitiger Zersetzung. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, mit Alkalien färbt sie sich roth; von der Untersuchung der dabei entstehenden Salze wurde Abstand genommen, da es ja bekanntlich Hrn. V. Meyer selbst bei der viel beständigeren Aethylnitrolsäure nicht gelingen wollte, dieselben rein zu erhalten. Die Substanz verbrennt in der Flamme unter schwacher Verpuffung und zersetzt sich beim Aufbewahren in vollkommen trocknem Zustand schon nach einigen Tagen von selbst. Interessant sind die Zersetzungen derselben, da sie denen der Aethyl- und Propylnitrolsäure vollkommen analog sind.

### Einwirkung der Wärme.

Erwärmt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen kleine Mengen der Säure bis zum Schmelzen, so zersetzt sie sich dabei vollständig unter lebhaftem Aufkochen und Entweichen von rothen Oxyden des Stickstoffs, während im Kölbchen reine Ameisensäure zurückbleibt, die durch Ueberführung in das Bleisalz und Analyse desselben genügend charakterisirt wurde.

0.1425 Sbst. gaben 0.1446 $PbSO_4$.

---

[1]) Dies ist erforderlich, da die ätherische Lösung der Methylnitrolsäure, wenn sie salpetrige Säure enthält, sich sehr leicht vollständig zersetzt.

[2]) Versäumt man diese Vorsichtsmassregeln, so zersetzt sich die Substanz unter Verpuffung und füllt die vorgelegten Apparate mit rothen Dämpfen.

| Berechnet für $Pb(CHO_2)_2$. | | Gefunden. |
|---|---|---|
| Pb | 69.02 | 69.31. |

Die Zersetzung findet also, analog der Aethylnitrolsäure unter gleichen Umständen, nach folgender Gleichung statt

$$2CH_2N_2O_3 = 2CH_2O_2 + NO_2 + N_2 .$$

### Einwirkung der Schwefelsäure.

Besonders einfach ist die Zersetzung der Methylnitrolsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie zerfällt dabei, genau entsprechend dem Verhalten der Aethylnitrolsäure [1]), glatt und ohne alle Nebenprodukte in Ameisensäure und Stickoxydul nach der Gleichung

$$CH_2N_2O_3 = CH_2O_2 + N_2O.$$

Die Zersetzung wurde in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat vorgenommen, das Stickoxydul ward über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen und an seiner Fähigkeit einen glimmenden Span zu entflammen erkannt. Die Ameisensäure wurde durch Ueberführung in das Bleisalz charakterisirt.

0.1585 Sbst. gaben 0.1600 $PbSO_4$

Berechnet Pb 69.02. Gefunden 69.23.

Was die Constitution der Methylnitrolsäure anbetrifft, so ist sie zweifellos der der Aethylnitrolsäure analog. Wie nun die Aethylnitrolsäure aus Hydroxylamin und Dibromnitroäthan erhalten worden ist, so wird die Methylnitrolsäure wahrscheinlich aus Hydroxylamin und dem von mir früher beschriebenen Dibromnitromethan [2]) auf dieselbe Weise darstellbar sein.

Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer unternommen und benutze diese Gelegenheit ihm meinen besten Dank für seine gütige Theilnahme auszudrücken.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, 25. Januar.

---

## 37. E. Salkowski: Ueber die Bildung des Harnstoffs im Thierkörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen von Schultzen mit Sarkosin [3]), von mir mit Taurin [4]) haben gezeigt, dass Amidosäuren, indem sie den Thierkörper passiren, in Uramidosäuren übergehen können. Diese Reaction zeigt, dass beim Zerfall von Eiweiss Atomgruppen entstehen, die oxydirten Kohlenstoff mit daran hängendem Stickstoff enthalten, und macht es

---

[1]) V. Meyer, Liebig's Ann. 175.
[2]) Diese Ber. VII, 919.
[3]) Diese Berichte V, 578.
[4]) Diese Berichte VI, 744.

wahrscheinlich, dass der Harnstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf diese Gruppe entsteht. Ist diese Anschauung richtig, so muss nach Einführung einer Amidosäure, welche die Gruppe CONH für sich in Beschlag nimmt, die Harnstoffausscheidung eine entsprechende Abnahme zeigen, die Ammoniakausscheidung dagegen um soviel steigen, als der gebildeten Uramidosäure entspricht; letzteres unter der Voraussetzung, dass im Organismus abgespaltenes Ammoniak, sofern es nicht zur Harnstoffbildung verwendet werden kann, in Form eines Salzes im Harn erscheint.

Diese Voraussetzung wurde von mir zunächst am Benzamid geprüft, dessen Uebergang in Hippursäure von L. v. Nencki festgestellt ist, mit positivem Erfolg beim Hund und Menschen, mit negativem bei Kaninchen, bei denen trotz reichlicher Hippursäurebildung keine Spur eines Ammoniaksalzes im Harn erscheint. Die Harnstoffabnahme ist von Schultzen in seinen Versuchen mit Sarkosin angegeben, wenn auch anders gedeutet. Indessen liegt noch eine andere Möglichkeit bei der Entstehung der Uramidosäuren vor. Es ist denkbar, dass die Bildung derselben nicht auf Kosten des Harnstoffs erfolgt, sondern dass unter dem Einfluss der Amidosäuren mehr Eiweiss zersetzt und daraus die Gruppe CONH abgespalten wird. In diesem Falle wird die Harnstoffausscheidung unverändert bleiben, die Ammoniakausscheidung nicht nothwendig steigen, dagegen die Stickstoffausscheidung nicht nur dem vorher ausgeschiedenen Harnstoff und der zugeführten Amidosäure entsprechen, sondern ausserdem noch ein Plus zeigen, das auf die Bildung der Uramidosäure zu beziehen ist, und es muss ferner, da mehr Eiweiss zerfällt, auch mehr Schwefel ausgeschieden werden, wahrscheinlich als Schwefelsäure. Dieser Vorgang war von grossem physiologischen Interesse. Es sind zwar Substanzen bekannt, welche im Stande sind, den Umsatz von Körpereiweiss zu steigern, aber noch ist bei keiner der Weg nachgewiesen worden, auf dem diese Steigerung zu Stande kommt. Ich habe es daher für der Mühe werth gehalten, die Lösung dieser Frage durch das Experiment zu versuchen. Als einzuführende Amidosäure hätte für mich das Taurin am nächsten gelegen, allein beim Hund ist die Bildung von Uramidosäure daraus zu geringfügig und beim Menschen sind derartige genaue Versuche kaum ausführbar. Ich habe früher einige Ammoniakbestimmungen im Harn bei Taurinzufuhr gemacht, welche keine Zunahme erkennen lassen. Ich wählte zu neuen Versuchen zunächst die Amidobenzoësäure, durch Nitriren und Reduciren dargestellt. Die Bildung von Uramidosäure findet beim Hunde statt, allein sie ist beschränkt — grössere Mengen werden ausserdem nicht vertragen. Die Ammoniakausscheidung war dabei sehr unbedeutend gesteigert, die Schwefelsäureausscheidung in 2 Fällen gesteigert, bei einer dritten Versuchsreihe dagegen nicht; für den Harnstoff habe ich keine zuverlässige Methode der Bestimmung

finden können. Reichlicher scheint sich Uramidosäure bei Kaninchen zu bilden, und die darnach regelmässig entstehende Steigerung der Schwefelsäure kann kaum auf Zufall beruhen, jedoch sind an diesen Thieren genaue Stoffwechseluntersuchungen nicht ausführbar. Diesen Schwierigkeiten hoffte ich durch Anwendung von Sarkosin zu entgehen, von dem eine reichliche Uramidosäurebildung vorauszusehen war. Ich entschloss mich nur ungern dazu, da, wie mir bekannt ist, Versuche über das Verhalten des Sarkosins von anderer Seite angestellt werden, doch hielt ich mich mit Rücksicht auf den speciellen Gesichtspunkt, von dem aus ich die Versuche unternahm, für berechtigt dazu.

Die Rücksicht auf den Ort verbietet mir, die Details des Versuches zu schildern. Der Hund befand sich im Stickstoffgleichgewicht; ich war genöthigt, eine stickstofffreie Kost anzuwenden, um die Resultate möglichst prägnant zu gestalten. Zur Nahrung diente Milch und Brot, während der Versuchsdauer (9 Tage) im gefrornen Zustand aufbewahrt. In beiden wurde N und S bestimmt, ebenso in Harn und Faeces. An 3 Tagen hintereinander bekam der Hund eine dem Stickstoffgehalt seines Harns entsprechende Menge Sarkosin (14 : 89), im Ganzen 24.0 Grm. Auch der entleerte Harn wurde bis zur Verarbeitung im gefrornen Zustand aufbewahrt, um jede Möglichkeit einer Zersetzung auszuschliessen. Das Resultat war folgendes: In Harn und Faeces wurde der Stickstoffgehalt der Nahrung, des zugeführten Sarkosins und noch ein geringes Plus gefunden, letzteres in seiner Deutung zweifelhaft, da auch vorher der Stickstoffgehalt etwas höher war, wie der der eingeführten Nahrung. Die Schwefelausscheidung zeigte eine unbedeutende Steigerung. Ich erwartete nun eine Verminderung des Harnstoffs und eine erhebliche Zunahme des Ammoniaks im Harn. Allein der Harnstoff (als salpetersaurer bestimmt, da alle anderen Methoden sich unanwendbar erwiesen) zeigte keinerlei Veränderung, geschweige vollständiges Verschwinden, wie Schultzen angiebt. Danach konnte in diesem Fall nur eine geringe Menge Methylhydantoinsäure gebildet sein wie die Bearbeitung des Harns nach der Methode von Schultzen auch angab. Von dem von Schultzen angegebenen schwefelhaltigen Körper konnte nichts entdeckt werden: die Aetherauszüge erwiesen sich schwefelfrei, das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und unoxydirtem Schwefel im Harn ebenso wie unter normalen Verhältnissen. Die Bildung beträchtlicher Mengen Uramidosäure aus Sarkosin ist demnach nicht constant und für die Lösung vorliegender Frage ist sie nicht verwerthbar. Ich beabsichtige, die Versuche mit Amidobenzoësäure wieder aufzunehmen und zwar mit reiner Metasäure, aus dem Barytsalz dargestellt und event. noch andere Amidosäuren zur Lösung der Frage heranzuziehen.

Berlin, den 30. Januar 1875.

# Correspondenzen.

**38. R. Gerstl, aus London, den 15. Januar.**

In der gestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft theilte Hr. Wright weitere Resultate seiner mit G. H. Beckett angestellten Untersuchungen über die Einwirkung organischer Säuren und deren Anhydride auf einige natürliche Alkaloïde mit. Es ist Verfassern gelungen, Dicodeïn krystallisirt zu erhalten; die nadelförmigen Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{72} H_{84} N_4 O_{12} \cdot 4H_2 O$. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert dieses Dicodeïn Tetracetyldicodeïn $C_{72} H_{80} (C_2 H_3 O)_4 N_4 O_{12}$. Tetracodeïn wird durch dasselbe Reagens in eine Octacetylverbindung $C_{144} H_{160} (C_2 H_3 O)_8 N_8 O_{24}$ übergeführt, die Säuren nicht neutralisirt, wohl aber ein basisches Platinsalz bildet. Während Tetracodeïn mit Jodäthyl eine normale Verbindung (ein Molekül Jodäthyl auf ein Atom Stickstoff) eingeht, giebt das Octacetyltetracodeïn eine viel weniger Jod enthaltende Verbindung. Polymerisation scheint somit den antisauern Charakter zu beeinflussen; Acetyl in die höhere Polymeride eingeführt, macht diese minder antisauer als die niedrigeren.

Aehnliche Ergebnisse werden bei Tetramorphin gefunden.

Das $\alpha$-Diacetylmorphin ist wasserfrei und mit 2 aq. krystallisirt, erhalten worden. Das in einer früheren Mittheilung als $\beta$-Diacetylmorphin beschriebene Produkt erwies sich bei fernerer Untersuchung als ein Gemenge von einem mit $\alpha$-Diacethylmorphin isomeren krystallisirbaren Körper, den Hr. Wright als $\gamma$-Diacetylmorphin bezeichnet, und einer, bisher nur amorph erhaltenen, isomeren Modification, für welche die Benennung $\beta$-Diacetylmorphin reservirt ist.

Die hier und in früheren Mittheilungen angeführten Körper geben, mit Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren etwa zwanzig Minuten lang auf 100° C. erhitzt, zwei Moleküle Jodäthyl enthaltende, aus verdünntem Alkohol gut krystallisirbare Verbindungen.

Die bisher dargestellten Verbindungen sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Diacetylcodeïn Jodäthyl: | $C_{36} H_{40} (C_2 H_3 O)_2 N_2 O_6$, | $2 C_2 H_5 J$. | $H_2 O$ |
| Tetracetylmorphin - | $C_{34} H_{34} (C_2 H_3 O)_4 N_2 O_6$, | — | — |
| $\alpha$-Diacetyl - - | $C_{34} H_{36} (C_2 H_3 O)_2 N_2 O_6$, | — | — |
| $\gamma$- - - - | ——— | — | $3 H_2 O$ |
| $\beta$- - - - | ——— | — | Amorph |
| Dibutyrylcodeïn - | $C_{36} H_{40} (C_4 H_7 O)_2 N_2 O_6$, | — | $H_2 O$ |
| Tetrabutyrylmorphin - | $C_{34} H_{34} (C_4 H_7 O)_4 N_2 O_6$, | — | Amorph |
| Dibutyrylmorphin - | $C_{34} H_{36} (C_4 H_7 O)_2 N_2 O_6$, | — | — |
| Dibenzoylcodeïn - | $C_{36} H_{40} (C_7 H_7 O)_2 N_2 O_6$, | — | $H_2 O$ |
| Tetrabenzoylmorphin- | $C_{34} H_{34} (C_7 H_5 O)_4 N_2 O_6$, | — | — |
| $\alpha$-Diacetyl-Dibenzoylmorphin | $C_{34} H_{34} (C_2 H_3 O)_2 (C_7 H_5 O)_2 N_2 O_6$, | — | — |

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf acetylirtes Morphin und Codeïn entstehen nicht äthylirte Basen, sondern werden die Alkaloïde theilweise reproducirt, theilweise polymerisirt. Behandlung von Codeïn, gelöst in Benzol, mit einer geringen Menge von Natriumäthylat ist eine bequeme Methode zur Darstellung von Tetracodeïn.

P. Carnelly gab einen kurzen Bericht über die Wirkung von rothglühendem Kupfer auf ein Gemenge von Alkohol- und Schwefelkohlenstoffdämpfen. Das Experiment wurde in der Erwartung normales Pentan zu gewinnen angestellt, allein es traten nur Aethylen, Acetylen, Methan, Wasserstoff und Oxyschwefelkohlenstoff auf.

Hr. Armstrong machte einige Bemerkungen über einige Nitrophenolabkömmlinge.

---

### 39. C. Blomstrand, aus Lund im December 1874.

Ich erwähne zunächst einige in hiesigem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen.

I. P. Claesson: „Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacetsäuren und daraus erhaltene Sulfonverbindungen." (Lunds Univers. Arsskrift.)

Ich habe früher in diesen Berichten (IV, 712) einige vorläufige Versuche mit diesen schwefelhaltigen Derivaten der Essigsäure erwähnt und dabei das Studium ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel als besonders beachtenswerth hervorgehoben. Durch die Untersuchung Claessons sind diese Verhältnisse aufgeklärt, und auch in anderer Hinsicht hat der Gegenstand ein besonderes Interesse geboten.

Eine ältere Angabe von Erlenmeyer und Lisenko (Zeitschr. f. Ch. 1862, 134) über den Aethyläther der Aethylsulfacetsäure liess sich mit meiner Erfahrung über die Eigenschaften dieser Verbindung schwierig vereinigen. Um den bedeutenden Unterschied im Kochpunkte zu erklären, gab es kaum einen anderen Ausweg als einen Druckfehler, wie etwa 100 statt 200, anzunehmen. Es lässt sich aber ohne Zweifel die Richtigkeit der Angabe bei Annahme einer jedenfalls auffallenden Isomerie behaupten.

Als Ausgangspunkt bei der Darstellung der Verbindungen wurde entweder, wie ich es gethan hatte, der Aethyläther der Chloressigsäure oder auch in besonderen Fällen ein Alkalisalz derselben in Anwendung gebracht.

Phenylsulfacetsäure $HO.CO.CH^2.S.C^6H^5$. Beim Versetzen des zunächst erhaltenen Aethylaethers mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich das Kalisalz sogleich in Krystallflittern ab. Aus der Lösung des Salzes wurde die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Aus concentrirter Lösung scheidet sie sich anfangs in öligen, bald erstarrenden Partikelchen ab, aus warmer, verdünnter kann sie bei lang-

samem Erkalten in langen, dünnen Prismen erhalten werden. Die Krystalle sind seidenglänzend, hart und spröde (Schmelzpunkt 43.5.°), leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser, nicht ohne Zersetzung destillirbar, aber übrigens ganz beständig. Die Salze sind überhaupt schwer löslich oder unlöslich und krystallisiren gewöhnlich in Nadeln. Das Kalisalz löst sich ziemlich schwierig in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien, des Bleis und Kupfers sind, wie die Säure selbst, wasserfrei, das Zinksalz enthält 2, das Magnesiumsalz 3, das Mangansalz 5 aq. u. s. w. Das Kupfersalz ist eine hübsch grasgrüne, amorphe Fällung, die bei Erwärmung der Flüssigkeit unter theilweiser Zersetzung zu einer theerigen Masse schmilzt. — Der Aethyläther $C^2H^5.O.CO.CH^2.S.C^6H^5$ ist eine bei 276—278° kochende Flüssigkeit, in reinem Zustande von süsslich aromatischem, nicht gerade unangenehmem Geruch. Das daraus dargestellte Amid $H^2N.CO.CH^2.S.C^6H^5$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rhombischen, bei 104° schmelzenden Tafeln, aus Wasser in feinen Nadeln. Beim Behandeln der Säure mit Brom wird als Endprodukt die Monobromsäure $H.O.CO.CH^2.S.C^6H^4Br$ erhalten. Schmelzpunkt 112°.

Aethylsulfacetsäure $HO.CO.CH^2.S.C^2H^5$, aus dem Barytsalze dargestellt, bildet eine ölige, in Wasser leicht, wenn auch nicht in jedem Verhältnisse, lösliche Flüssigkeit.

Von den überhaupt leicht löslichen Salzen wurden genauer untersucht diejenigen von K, Ba, Ca, Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Ag. Die drei ersten sind auch hier, wie die entsprechenden Phenylsulfacetsalze, wasserfrei, die Salze von Zink, Kobalt, Nickel und das in hübschen, blauen, glänzenden Tafeln krystallisirende Kupfersalz enthalten 2 aq., das Magnesiumsalz 3, das Cadmium- und Silbersalz 1 aq. Der Aethylaether $C^2H^5.O.CO.CH^2.S.C^2H^5$ ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1.047 spec. Gew. bei + 4°. Siedepunkt 187°—189°. Das Amid $H^2N.CO.CH^2.S.C^2H^5$ schmilzt bei 44°.

Wie schon oben angedeutet, beschreiben Erlenmeyer und Lisenko den Aethyläther der fraglichen Säure als eine bei ungefähr 100° nicht ohne Zersetzung kochende Flüssigkeit. Es ist ausser Zweifel gestellt, dass die Erklärung dieser abweichenden Resultate nur darin zu suchen sei, dass die Verfasser bei ihrem Versuche ein durch Hitze verändertes Natriummerkaptid anwandten Es zeigt sich dies schon daraus, dass sie den Chloressigäther mit dem Merkaptide in geschlossenem Rohre erhitzen mussten, während mit unverändertem Merkaptide sogleich eine äusserst heftige Reaction eintritt. Zur völligen Aufklärung dieser, wie es scheint, leicht vor sich gehenden, eigenthümlichen Umsetzung des Merkaptides und der darauf beruhenden Isomerien, sind die bis jetzt angestellten Versuche, wenn sie auch den Thatbestand constatiren, noch nicht hinreichend.

Die Amylsulfacetsäure wurde nicht vollständiger untersucht. Der Aethyläther kocht bei 230°, spec. Gew. 0.979. Die Salze sind, ausgenommen die Alkalisalze, schwer löslich.

Sulfonsäuren. Es war im Voraus zu erwarten, dass der im alkoholischen Theile des Complexes gebundene Schwefel sich ohne Zersetzung des Ganzen oxydiren liesse. Nach vergeblichen Versuchen mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, chromsaurem Kali u. s. w.), wobei immer verschiedene Nebenprodukte entstanden, wurde endlich bei Anwendung von übermangansaurem Kali in berechneter Menge das erwünschte Resultat vollständig gewonnen.

Phenylsulfonacetsäure, $HO.CO.CH^2.SO^2.C^6H^5$, löst sich ohne Schwierigkeit in Wasser und tritt in gut ausgebildeten, klinometrischen Krystallen auf, die bei 109° schmelzen. Die Salze sind meistens leicht löslich. Das sehr beständige, in kaltem Wasser schwer lösliche Silbersalz ist wasserfrei, die ziemlich leicht löslichen, grünen Krystalle des Kupfersalzes enthalten 2 aq.

Phenylsulfinacetsäure $HO.CO.CH^2.SO.C^6H^5$. Es wurde ohne Zweifel diese Säure; wenn auch nicht mit Sicherheit völlig rein, erhalten, als bei der Oxydation nur die halbe Menge des im vorigen Falle benutzten Hypermanganates angewandt wurde. Bei 74° schmelzende Krystalle; das Kupfersalz ist eine amorphe Fällung.

Aethylsulfonacetsäure $HO.CO.CH^2.SO^2.C^2H^5$ bildet eine nicht krystallisirbare, dicke Flüssigkeit, wie die meisten Salze äusserst leicht löslich. Das Kalium- und Bariumsalz wurden wasserfrei erhalten, das gut krystallisirende Kupfersalz mit 2 aq. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln. Die Salze sind überhaupt sehr beständig.

Aethylbiäthylsulfinjodidacetat $C^2H^5.O.CO.CH^2.S.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\J\end{matrix}$

Eine Analyse der nach der Reaction von Oefele erhaltenen bernsteingelben, prismatischen Krystalle bewies jedenfalls, dass diese Verbindung vorlag. Mit Silbersalz gab die Lösung stark alkalische Reaction.

C. G. Lindbom: „Ueber die Trimetaphosphorsäure." (l. c.)

Was wir bisher über diese Modification der Metaphosphorsäure kennen, verdanken wir ausschliesslich den ersten Entdeckern Fleitmann und Henneberg (Ann. Bd. 61). Durch die vorliegende Abhandlung werden unsere Kenntnisse derselben nicht unwesentlich erweitert.

Bezüglich der Darstellung des Natronsalzes ist nach Fl. und H. die beste Methode, das Natriumammoniumphosphat über Kohlenfeuer sehr stark zu erhitzen und nachher langsam erkalten zu lassen. Lindbom fand dagegen die einfache Erhitzung in offener Platinschale über der Gaslampe bei gehöriger Vorsicht unbedingt vortheilhafter. Man hat nur die Hitze nach und nach zu steigern, bis die allmälig teigflüssige

Masse krystallinisch und zuckerähnlich wird, dann das Ganze zu pulverisiren und wiederum unter Umrührung stark zu erhitzen, doch unter sorgfältiger Vermeidung von Schmelzung, wobei das unlösliche Hexaphosphat entsteht. Es wurden so bis 95 pCt. vom Ganzen als Trimetasalz erhalten. Die erstere Methode ist theils deshalb weniger vortheilhaft, weil das Zurückgehen von Hexa- zu Triphosphat öfters sehr unvollstandig gelingt; theils kann die bedeutende Erweiterung beim Krystallinischwerden leicht ein Zerbersten der stärksten Platintiegel herbeiführen.

Folgende Salze wurden analysirt und übrigens nach Reaction u. s. w. genauer untersucht:

$Na^3 O^3 . P^3 O^6 + 6$ aq
$Ag^3 . O^3 . P^3 O^6 +$ aq
$Pb^3 . O^6 . 2P^3 O^6 + 3$ aq
$Ba^3 . O^6 . 2P^3 O^9 + 6$ aq
$K^3 . O^3 . P^3 O^6$
$Am^3 . O^3 . P^3 O^6$
$Mg^3 . O^5 . 2P^3 O^6 +$ xaq (13 oder 15)
$Fe^3 . O^6 . 2P^3 O^6 + 12$ aq
$Mn^3 . O^6 . 2P^3 O^6 + 11$ aq

und von Doppelsalzen

$NaBa . O^3 . P^3 O^6 + 4$ aq
$Am Ba . O^3 . P^3 O^6 +$ aq
$KBa . O^3 . P^3 O^6 +$ aq
$NaSr . O^3 . P^3 O^6 + 3$ aq
$NaCa . O^3 . P^3 O^6 + 3$ aq
$Na^4 Mg . O^6 . 2P^3 O^6 + 5$ aq
$Na^4 Ni . O^6 . 2P^3 O^6 + 8$ aq
$Na^4 Co . O^6 . 2P^3 O^6 + 8$ aq

Von den schwächeren Basen konnten keine bestimmte Salze erhalten werden. Die Fällung mit Eisenchlorid ist geléartig, lichtgelb und ähnelt in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr nahe dem Pyrophosphate. Quecksilberoxydulnitrat giebt ein basisches Salz ($5Hg^2 O$, $3P^2 O^5$), Quecksilberchlorid und das Natronsalz wirken nicht auf einander. Mit Kupfer konnten in keiner Weise befriedigende Resultate gewonnen werden. Die Versuche, Tripelsalze mit 3 verschiedenen Metallen darzustellen, gelangen auch nicht. Z. B. wurde beim Versuche im Bariumnatriumsalze zur Darstellung eines $BaNa^2K^2$-Salzes die halbe Barytmenge durch Kaliumsulfat auszufällen, aus der Lösung das Salz $KBa . O^3 . P^3 O^6 +$ aq krystallisirt erhalten.

Die schon von Fleitmann und Henneberg genauer untersuchten Salze waren die einfachen von Na, Ag, Pb, Ba und das Doppelsalz von NaBa. (Nur giebt das Bariumsalz bei 100° nicht 2 sondern 3 aq ab). Die neu dargestellten Doppelsalze geben eine weitere Stütze

für die Richtigkeit ihrer Auffassung der Säure als dreibasisch, sowie überhaupt ihrer Erklärung der verschiedenen Modificationen als auf Polymerie beruhend. Diese Ansicht muss noch mehr bei jetziger, streng atomistischer Auffassung, ganz natürlich erscheinen. So wäre z. B. die fragliche Trimetasäure:

$$\begin{matrix} HO \\ O \\ HO \end{matrix} PO.O\,PO.O\,PO.OH.$$

Es wird, wie es scheint, mit vollem Recht dieser Formel der Vorzug gegeben vor den sonst möglichen mit OH an zwei oder an einem einzigen P gebunden gedacht.

N. O. Holst. „Beiträge zur Kenntniss der Cyanverbindungen des Platins." (l. c.).

In diesen Berichten (II, 202), so wie vollständig anderen Orts, habe ich die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen in Kurzem mitgetheilt, die ich zur weiteren Bestätigung der in meiner Schrift „die Chemie der Jetztzeit" ausgesprochenen Auffassung von den Paarungserscheinungen in der anorganischen Chemie angestellt hatte, indem ich zu beweisen suchte, dass die Ammoniakblasen, die Doppelnitrite und die Cyandoppelsalze des Platins sämmtlich einerlei Baues sind und in ähnlicher Weise den sich selbst bindenden fünfatomigen Stickstoff enthalten. Es musste demnach das sogenannte Platincyanidchlorkalium $2KCl + PtCy^4$ nach der Formel: $\begin{matrix} K.NC.NC \\ K.NC.NC \end{matrix} PtCl^2$ dem Chloride der Gros'schen Base: $Cl^2Pt\begin{matrix} NH^3.NH^3.Cl \\ NH^3.NH^3.Cl \end{matrix}$ völlig entsprechen, und demgemäss, wie überhaupt die Ammoniakbasen, so auch die Doppelnitrite und Doppelcyanide durch einfache Addition von Salzbildern in gesättigte Verbindungen des vieratomigen Platins überführt werden können, was sich auch in Allem durch den Versuch bestätigte. Es handelte sich zur Zeit eigentlich nur um die Thatsache im Allgemeinen. Die gut charakterisirten und überhaupt hübsch krystallisirenden Salze dieser Art waren doch schon an sich von Interesse und verdienten wohl etwas vollständiger studirt zu werden.

Nach einer sehr eingehenden Besprechung der vielerlei, die Platincyansalze betreffenden geschichtlichen Daten, werden die untersuchten Verbindungen chemisch und zum Theil auch krystallographisch (das letztere nach besonderen von H. Topsöe ausgeführten, genauen Bestimmungen) beschrieben. Das Platinsalz, welches mit dem in Rede stehenden Salzbildern behandelt werden sollte, wurde durch Auflösen des Carbonates mit Platinchlorür in wässriger Blausäure erhalten. Oefters wurde auch das Anfangs dargestellte Bariumplatinidsalz zur doppelten Zersetzung benutzt. Die directe Bestimmung des Wassergehaltes war zuweilen wegen des gleichzeitigen Verlustes vom Salz-

bilder nicht ausführbar. Bekanntlich sind die Chlorsalze gewöhnlich farblos, die Bromsalze hochgelb bis roth, die Jodsalze violettbraun.

Analysirt wurden die Bromplatinidcyansalze vom Kalium

$$K^2 . Cy^4 . PtBr^2$$

(wasserfrei und mit 2 aq.), Ammonium, (wasserfrei), Barium (mit 5 aq.), Strontium und Calcium (mit 7 aq.), Aluminium, Mangan (mit 5 aq.), Cobalt, Zink (ebenfalls 5 aq) und Blei (mit 2 aq), endlich die freie Wasserstoffsäure; die Chlorplatinidcyansalze vom Kalium, Ammonium (mit 2 aq), Barium, Mangan (mit 2 aq) und die freie Säure: die Jodsalze vom Kalium und Barium. Uebrigens wurden mehrere Salze dargestellt und ihrem Verhalten nach untersucht, wie die Bromsalze vom Natrium, Lithium, Beryllium, Yttrium, Eisen, Nickel u. s. w.

Rücksichtlich der Eigenschaften mag nur Folgendes bemerkt werden. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht löslich, zum Theil wie die vom Li, Be, Al, zerfliesslich, und geben leicht grosse, öfters tafelförmige Krystalle, drei verschiedenen Systemen angehörend, wie z. B. $K^2 . Cy^4 . PtBr^2$ als wasserfrei wahrscheinlich monoklin, mit 2 aq, wie nach ältern Angaben für das entsprechende, anfangs erwähnte, Chlorsalz triklin, dagegen $Am^2 . Cy^4 . PtBr^2$ triklin, $Am^2 . Cy^4 . PtCl^2 + 2$ aq monoklin. die Bariumsalze $Ba . Cy^4 . PtCl^2$ und $Ba . Cy^4 PtBr^2$ mit 5 aq tetragonal u. s. w. Die Salze der schweren Metalle sind gewöhnlich schwierig löslich, besonders von Fe, Ni, Co, und nur bei diesen treten reguläre Formen auf, wie es z. B. bei $Mn . Cy^4 . PtBr^2 + 5$ aq. entschieden nachgewiesen ist. Das leicht lösliche Bleisalz $PtCy^4 . PtBr^2 + 2$ aq ist auch monoklin. Die freien Säuren geben deliquescente Krystalle.

Von besonderem Interesse sind einige Beobachtungen über die Sesquicyanidsalze des Platins, wenn auch zur Zeit, als dem eigentlichen Gegenstande fremd, nur nebenbei gemacht.

Der oben erwähnten Theorie nach soll der Salzbilder dem Platocyansalze einfach addirt werden. Bei der älteren Auffassung, wonach z. B. neben einander Kaliumchlorid und Platincyanid zuletzt entstehen sollen, war dagegen eine Zersetzung des Ganzen unter Wegnahme des positiven Metalles und Ueberführen des Cyans auf das Platin von vornherein anzunehmen. Die vorherige Entstehung eines Sesquicyanidsalzes war dabei ganz natürlich, wenn auch immer schwierig in Formeln auszudrücken. Tritt dagegen wirklich keine Zersetzung ein, so ist die Bildung eines solchen Zwischenproduktes ganz unverständlich. Es zeigte sich aber, dass z. B. Platocyanbarium mit Brom behandelt werden kann, ohne dass schliesslich andere Produkte als Bromplatinidsalz $Ba . Cy^4 . PtBr^2$ entstehen, während doch zuerst auch hier bei unzureichender Menge von Brom ein sogenanntes Sesquicyanidsalz erhalten wird, das sich in fein prismatischen, bei reflectirtem Lichte blauen, bei durchfallendem schwärzlich gelbgrünen, schwerer löslichen

Krystallen abscheidet. Dieses Salz war der Analyse nach bromhaltig.

Es möchte kaum eine andere Erklärung dieser Thatsache, sowie anderer ähnlicher Art geben, als wenn man nach der, wie es scheint, bisher gar zu wenig beachteten Ansicht von Hadow (Jahresb. 1860, 226) die sog. Sesquicyanidsalze als Doppelsalze zwischen unverändertem Platosalz und dem bei Einwirkung des Salzbildners zuletzt entstehenden Produkte betrachtet. Das erwähnte Bariumsalz wäre demnach Bromplatinidplatocyanbarium, ein anderes, mit mehr entscheidenden Resultaten analysirtes Salz wäre Jodplatinidplatocyanstrontium, der Formel $10 Sr Cy^4 Pt + Sr Cy^4 Pt J^2 + xaq$ entsprechend. Nach den wenigen Versuchen zu urtheilen, wären die Formeln von Hadow wohl der allgemeinen Auffassung nach richtig, kaum aber in Bezug auf die relative Menge der Componenten, wenn übrigens wirklich auch darin bei den verschiedenen Verbindungen eine bestimmte Regel obwaltet.

Wird sich bei Fortsetzung der Versuche mit besonderer Rücksicht auf die in Rede stehenden, schön gefärbten Verbindungen die besagte Ansicht wirklich bestätigen, so wären die bisher sog. Sesquicyanidsalze nicht atomistische Verbindungen des Diplatins, sondern rein molekulare Zusammenlagerungen, und zwar allerdings sehr eigenthümlicher Art, von Verbindungen des Platosums in sehr überwiegender Menge einerseits, des Platinicums andererseits.

Gelegentlich des Unterschiedes zwischen atomistischer und molekularer Bindung möchte auch ein Aufsatz Ihres Berichterstatters erwähnt werden: „Beiträge zur Beurtheilung des Verhaltens der neueren Chemie zur älteren," (l. c.) worin unter anderen auch diese Frage besprochen wird. Näher darauf einzugehen, würde mich zu weit führen.

Es liegen ferner folgende, zum Theil sehr wichtige Abhandlungen vor:

J. A. Norblad: „Ueber die Amphidsalze des Vanadiums". (Upsala Univers. Arsskrift.)

Nach der gewöhnlichen Einleitung folgen zunächst die Methoden zur Darstellung der reinen Säure aus dem Rohmateriale (Taberger Frischschlacken). Statt direct mit Salpeter zu schmelzen, wurde auf Anrathen des Hrn. L. F. Svanberg zuerst mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann zur Trockniss verdampft, aus der mit Wasser erhaltenen Lösung der Eisenvitriol auskrystallisirt, und endlich der im Rückstande enthaltene Vanadingehalt theils mit Natriumcarbonat, Schwefel und Kohlenpulver geglüht in Sulfovanadat, theils mit Salpeter in Vanadat übergeführt. Die erstere Methode giebt leichter reine Säure, aber nicht ohne Verlust, weil beim Ausfällen des Schwefelvanadins gleichzeitig entstehendes Oxyd in Lösung geht.

Im Ausfällen als Schwefelvanadin wurde indessen die unbedingt

beste Methode für die quantitative Scheidung der Vanadinsäure von den alkalischen Metallen gefunden. Man hat dann die schwefelsaure Lösung mit schwefliger Säure zu reduciren und nach Entfernung des Ueberschusses derselben mit reinem Ammoniumsulfhydrat das Vanadin als Tetrasulfid $V^2 S^4$ auszufällen.

Folgende Vanadate wurden untersucht. Vom Kalium: Metavanadate a) $K^2 O, V^2 O^5$, wasserfrei, linsenförmige Krystalle, und b) mit 2aq., haarfeine Nadeln. Pyrovanadat: $2K^2 O, V^2 O^5 + 3aq$, monoklin. Orthovanadat: Glühversuche nach Czudnowicz (Pogg. Ann. 30, S. 17) gaben keine entscheidende Resultate. Bivanadate: a) $K^2 O, 2V^2 O^5 + 4aq$, orangeroth, und b) $2(K^2 O, V^2 O^5) + 7aq$, goldglänzende Blätter. Trivanadate: a) $K^2 O, 3V^2 O^5$, wasserfrei, und b) mit 6aq, unlöslich.

Natriumvanadate: Metasalz: a) $Na^2 O, V^2 O^5$, wasserfrei, b) mit 4aq. Zu den Angaben von Roscoe über das Pyrosalz, $2Na^2 O, V^2 O^5 + 18aq$, und das Orthosalz, $3Na^2 O, V^2 O^5 + 32aq$, sowie von Berzelius und von Hauer über das Bivanadat war nichts Erhebliches zuzufügen. Uebrigens wurde neben dem letzteren ein Salz,

$$2Na^2 O, 3V^2 O^5 + 9aq,$$

erhalten und endlich das Trivanadat, $Na^2 O, 3V^2 O^5 + 9aq$.

Lithiumbivanadat, $Li^2 O, 2V^2 O^5 + 9aq$.

Ammoniumvanadate. Ueber das wasserfreie Metasalz und das Bivanadat mit 4aq lagen schon von Berzelius und von Hauer genaue Untersuchungen vor. Das Trivanadat, $Am^2 O, 3V^2 O^5 + 6aq$, Hauer's konnte nicht erhalten werden, wohl aber dasselbe Salz wasserfrei.

Von Barium, Strontium und Calcium finden sich ferner die Metasalze $RO, V^2 O^5 + 4aq$ beschrieben. Neben dem sauren Bariumsalze von Berzelius, welches, wie zuerst die Analyse Hauer's zeigte, der Formel $3BaO, 5V^2 O^5 + 19aq$ entspricht, wurde auch ein Salz, $4BaO, 5V^2 O^5 + 24aq$, erhalten; von sauren Strontiumsalzen nur $4SrO, 7V^2 O^5 + 30aq$. Das Bivanadat und das Trivanadat Hauer's darzustellen gelang nicht.

A. Atterberg: „Ueber einige Verbindungen der Borsäure". (Oefvers. of Vet. Aks. Förhandl. No. 6.)

Es war zunächst die Absicht, möglicherweise bei den sauren Boraten dieselbe Regelmässigkeit im Wassergehalte, wie die bei den basischen Beryllsalzen beobachtete, nachzuweisen, um darin Beweise für ihre molekulare Zusammensetzung zu finden (vgl. Corr. vorig. Jahres, S. 473). Es gelang aber dies aus verschiedenen Gründen sehr unvollständig, weshalb das Studium der Salze an und für sich der hauptsächlichste Gegenstand der Untersuchung wurde.

Kaliumsalze: Monoborat: $K^2 O, B^2 O^3 + 3aq$. Diborat in 3 Formen: a) mit 4aq monoklin, b) mit $5\frac{1}{2}aq$ (nach Laurent 5aq) hexa-

gonal, und c) mit 6aq monoklin. Pentaborat: $K^2O, 5B^2O^3 + 8aq$, rhombische Pyramide. Die Existenz von anderen sauren Beraten (wie von dem Triborate Laurent's) wird bezweifelt.

Natriumborate: Monoborat: a) $Na^2O, B^2O^3 + 4\frac{1}{2}aq$, b) dasselbe mit $5\frac{1}{2}aq$ und einmal c) mit 8aq. Diborate: a) $Na^2O, 2B^2O^3 + 10aq$, Borax und b) mit 5aq (wie nach Payen). Pentaborat: $Na^2O, 5B^2O^3 + 10aq$ (?), schwierig rein zu erhalten ($2\frac{4}{5}$ Borat, von Laurent). Bolley's Salz: $Na^2O, 4B^2O^3 + 10aq$, wäre wahrscheinlich ein Gemenge.

Ammoniumborate: Die 5 bis 7 bisher beschriebenen möchten sich, wie Verfasser glaubt, zu den zwei $Am^2O, 2Ba^2O^3 + 4aq$ und $Am^2O, 5B^2O^3 + 8aq$ reduciren lassen. Das Pentaborat bildet sich besonders leicht.

Bariumsalze: Monoborat: a) $BaO, B^2O^3 + 2aq$, b) mit 4aq. Sesquiborat: $2BaO, 3B^2O^3 + 7aq$. Triborat (?): $BaO, 3B^2O^3 + 6aq$ (?), wahrscheinlich ein Gemenge vom vorigen mit dem bisher nicht erhaltenen Pentaborat.

In Bezug auf die rationelle Auffassung dieser Verbindungen glaubt Verf. zunächst im Wassergehalte der Monoborate, wie 3, $4\frac{1}{2}$, $5\frac{1}{2}$, eine Veranlassung, die Formeln zu verdoppeln. Die Metaborsäure wäre dann $H^2 . O^2 . B^2O^2$, die Orthosäure $H^6 . O^6 . B^2$, also von demselben Typus wie Thonerde- und Eisenoxydhydrat. Die sauren Salze wären nicht Verbindungen condensirter Polyborsäuren, sondern enthielten freie Säure molekular angelagert.

P. T. Cleve: „Beiträge zur Kenntniss der Chemie der Erdmetalle". (Oefvers. af Vet. Aks. Förhandl.)

Auf die näheren Details dieser sehr werthvollen Reihe von Untersuchungen, die sich den früher (Ber. VI, S. 1467) erwähnten über Yttrium und Erbium anschliessen, einzugehen, verbietet schon der beschränkte Raum. Nur die vorzüglich wichtigen Resultate mögen kurz angeführt werden.

Es wird also vor Allem der Atomwerth der Cer- und Yttriummetalle anders als früher aufgefasst, indem die Oxyde $R^2O^3$ statt RO geschrieben, und die Metalle demnach drei- statt zweiwerthig genommen werden. Die Gründe für diese veränderte Auffassung auf die man zuerst beim Studium des Lanthans aufmerksam wurde, sind überhaupt aus der Zusammensetzung verschiedener Verbindungen geholt, wie z. B. beim Lanthan, dem Chloroplatinate $LaCl^3 + PtCl^4 + 13aq$ (nach Marignac $4LaCl^3, 3PtCl^4 + 36aq$), dem Chloroaurate $LaCl^3 + AuCl^3 + 10aq$, dem Kaliumferrocyanide $\frac{La}{K}Cy^6Fe + 4aq$, dem Pyrophosphate $\frac{La}{H}O^4 . P^2O^3 + 3aq$, den Alkalidoppelsulfaten (und Seleniate) $La^2 . O^6 . 3SO^2 + R^2 . O^2 . SO^2 + n\,aq$

u. s. w., sämmtlich Verbindungen, die fast ohne Ausnahme sich auch bei den anderen Metallen dieser sehr natürlichen Gruppe wiederholen. Das neuerdings von Frerichs (Ber. VII, S. 799) beschriebene Oxychlorid des Lanthans, La O Cl (statt $La^3 O^2 Cl^2$), spricht auch dafür, ebenso das Verhältniss der beiden Cer- und Didymoxyde wie 2 : 1.5, $R^2 O^3$ und $R O^2$ stat R O und $R^3 O^4$ u. s. f. Weil auch Yttrium und Erbium derselben Veränderung unterzogen werden müssen, wären natürlich die früher angegeben Atomgewichte darnach zu verändern, Y = 89.55, Er = 170.55, sowie die Formeln der Verbindungen anders zu schreiben, z. B. für das Perjodat statt $Y^6 . O^{16} . J^6 O^{18}$ + 24aq ohne Zweifel das viel einfachere $Y . O^3 . J O^2$ + 4aq.

Lanthan und Didym wurde nach der Methode von Erk durch partielle Fällung mit Ammoniak in reinem Zustande dargestellt. Die Atomgewichte, durch Ueberführung einer gewissen Menge des Oxydes in Sulfat bestimmt, wurden als Mittel von 5 und 6 Versuchen gefunden:

$\overset{III}{La}$ = 139.15 Di = 147.01

oder La = 139, Di = 147. Mosander fand für La etwa 139.2, Rammelsberg 133.17, Marignac 138.72, Herman 139.2 u. s. w. Marignac für das Didym 148,8 und 143.57, Erk 142.69 u. s. w.

Was das Thorium betrifft, so wird dieses Metall, wie es schon ziemlich allgemein geschieht, als vierwerthig mit dem Oxyde $Th O^2$ angenommen. Dafür spricht zum Unterschied von den dreiwerthigen Cer- und Yttriummetallen z. B. die Zusammensetzung des Ferrocyansalzes, $Th Cy^4 + Fe Cy^2$, und des Pyrophosphates, $Th . O^4 . P^2 O^5$. Die Atomgewichtbestimmung, theils durch Glühen des Sulfates, theils durch Erhitzen des Oxalates in Sauerstoff, gab Th = 233.8 und 233.97 = 234 (Chydenius 236.64, Delafontaine 231.52)

Die sich hieran schliessende Arbeit über Cerium und dessen Verbindungen ist gleichzeitig von S. Jolin ausgeführt worden.

Im nächsten Zusammenhange mit den oben genannten Untersuchungen stehen: „Beiträge zur krystallographischen Kenntniss der Salze der seltenen Erdmetalle" (Bihang tiu Sw. Vet. Aks. Handl.) von H. Topsoe in Kopenhagen, in dem mehrere zur näheren Charakterisirung dieser Metalle besonders wichtige Verbindungen, wie die Doppelsalze mit Platincyanür, Platinchlorid und Goldchlorid, die Sulfate, Acetate u. s. w., mit grosser Sorgfalt krystallographisch bestimmt werden. Uebrigens hat Topsoe seine früher erwähnten „Krystallographisch-chemischen Untersuchungen" (Sitzb. der Dän. Akad. der Wiss., wie die vorige Abh. in deutscher Sprache) fortgesetzt und unter Anderen Doppelsalze von Gold- und Zinnchlorid krystallographisch wie auch chemisch untersucht.

Eine Abhandlung von Hrn. A. Almén in Upsala: „Vergleich

zwischen den natürlichen und künstlichen Mineralwassern des Handels", enthält, wie aus dem Titel folgt, die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen über die im Handel vorkommenden Mineralwasser verschiedenen Ursprungs. Allerdings war der Zweck derselben vorwiegend practisch — schon jetzt ist der Erfolg davon in beabsichtigter, strengerer Aufsicht Seitens der Apotheker über die Beschaffenheit der Wasser und die Art ihrer Bereitung auch nicht ausgeblieben — theils in so weit mehr specieller Natur, weil zunächst nur auf die Verhältnisse in Schweden gesehen wird. Sie bietet aber doch zu viel von allgemeinerem Interesse, um hier nicht erwähnt zu werden. Durch eine grosse Zahl von Analysen ist entschieden nachgewiesen, dass die bei uns im Handel vorkommenden künstlichen Mineralwasser — untersucht wurden Carlsbader, Driburger, Eger, Emser, Marienbader, Püllna und Pyrmonter, von sehr vielen, nicht ausschliesslich inländischen Bezugsörtern — meistens weniger gut, zum Theil sehr schlecht bereitet sind. Die näheren Daten in Bezug hierauf übergehend, bemerke ich ausserdem nur, dass, während z. B. das natürliche Carlsbader (käuflich erhalten) fasst genau dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie nach der Analyse von Berzelius 1825, das Püllnawasser um 12 pCt. und das Egerwasser nahezu 20 pCt. weniger Salze enthielt, als jenes nach Berzelius 1825 und dieses nach Struve 1826, weshalb, wie Verf. bemerkt, neue Analysen dieser Wasser an der Quelle selbst sehr zu wünschen wären.

Als nicht wenig in rein chemischer Hinsicht interessant, erwähne ich endlich ein neues Mineral, worauf ich bei einem Besuche während des Sommers an Langbonshyltan in Wermland aufmerksam wurde. Bekanntlich zeichnet sich die genannte Grube und einige andere derselben Gegend ganz besonders durch ihren Reichthum an Manganmineralien aus, wie Rhodonit, Richterit, Schefferit, Tephroit, Hausmannit (in grossen Massen), Jakobsit, Chondroarsenit, Pyrochroit u. s. w., deren Kenntniss wir zum grossen Theil den vieljährigen Forschungen Igelströms verdanken. Dem letztgenannten Mineral oder dem sehr bemerkenswerthen Manganoxydulhydrate schliesst sich das in Rede stehende als wasserfreies Manganoxydul nächstens an. Wie jenes dem Brucite genau entspricht, so ist dieses oder, wie ich es der Zusammensetzung wegen mineralogisch bezeichne, das Manganoxyd ein natürliches Analogon des Periklases $MgO$, dem es auch in vielem ähnelt. Der Gehalt von $MnO$ steigt bis 98 pCt. und darüber, ausserdem enthält es $MgO$, $FeO$ und sehr wenig $CaO$. Härte 5—6, Sp. G. 5.18. Farbe in frischem Bruch glänzend grün, beim Durchsehen in dünneren Stücken rubinroth. Durchgänge sehr deutlich hexaëdrisch. Das Mineral tritt in einem manganhaltigen Dolomite in unregelmässigen, zum grossen Theil in

braunen Manganit $Mn^2O^3 . H^2O$, verwandelten Partieen auf. Deutliche Krystalle sind nicht zu finden.

Es wären im Zusammenhang hiermit auch einige andere neuentdeckte schwedische Mineralien zu nennen. Es fehlen mir doch zum Theil noch die vollständigen Angaben darüber. Uebrigens ist es auch aus anderen Gründen Anlass genug, für jetzt bei dem schon Mitgetheilten stehen zu bleiben.

Ich kann jedoch nicht umhin, schliesslich meine Verwunderung über die Aufnahme auszusprechen, welche meine Notiz, bezüglich der Arbeit Hooslefs über das Santonin, von Seiten Hrn. Cannizzaro's gefunden hat (Ber. VII, S. 1103). Die Sache war äusserst einfach. Ich fand in den Berichten die Mittheilung Cannizzaro's über die mittelst Baryt erhaltene Santoninsäure. Es fiel mir sogleich ein, dass ich so etwas schon früher erfahren hätte, und mit dem Wann und Wo war ich bald im Reinen. Was war wohl natürlicher, als die Notiz darüber mit den anderen folgen zu lassen. Lag der Fehler darin, dass ein junger Chemiker bei der Publication einer Untersuchung sich der Muttersprache — möchte sie auch den meisten Ausländern wenig bekannt sein — bediente, ohne in irgend einer andern Weise für die weitere Verbreitung seines Ruhms als Entdecker einer neuen Thatsache zu sorgen? Ein solcher Fehler wird sich gewiss noch öfter wiederholen und scheint mir eine Rüge, wie sie Hr. Cannizzaro ausgesprochen hat, kaum verdient zu haben. Oder lag er darin, dass kein Anderer sich seiner Sache annahm und deutsch, französisch oder englisch seine Entdeckung ankündigte, so ist dieser Umstand wenigstens leicht erklärlich, insofern sich früher Niemand die besondere Aufgabe gestellt hatte, über die chemischen Leistungen Scandinaviens zu berichten. Mir war der Gedanke ganz fremd, dass das wissenschaftliche Interesse Hrn. Cannizzaro's dadurch beeinträchtigt werden könne, dass eine einzelne der vielen Beobachtungen, mit denen er die Wissenschaft bereichert hat, auch von einem Anderen gemacht worden ist, ohne dass er im Entferntesten davon Kenntniss gehabt hat. Auch habe ich später nicht erfahren können, dass er in der Fortsetzung seiner Arbeit dadurch gehemmt worden sei, dass ein Anderer den ersten, einleitenden Schritt schon lange vor ihm gemacht hatte. Die Aufgabe eines Correspondenten, ein solches Zusammentreffen zur Kenntniss zu bringen, wird ihm durch eine derartige Reclamation, wie sie in Hrn. Cannizzaro's letzter Mittheilung enthalten ist, nicht eben erleichtert.

Lund, im December 1874.

## 40. A. Henninger, aus Paris, 26. Januar 1875.

### Akademie, Sitzung vom 11. Januar.

Hr. A. Rénard hat die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf Alkohol studirt. Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5 pCt. verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich am positiven Pole kein Sauerstoff, da derselbe auf den Alkohol oxydirend einwirkt und Aldehyd, Aethylacetat, Athylformiat, Acetal und einen Körper $C_4H_{10}O_2$ erzeugt, den Hr. Rénard als Mono-Aethylin des Aethylidens $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \end{matrix}\Big\{ \begin{matrix} OH \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ beschreibt. Letzterer siedet bei 80—90°; wässrige Alkalien greifen ihn nicht an; durch Chromsäure wird er zu zwei Molekülen Essigsäure oxydirt.

Neben diesen Producten entsteht Aethylschwefelsäure bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol; in demselben angesäuerten Alkohol konnte vor der Elektrolyse keine Spur Aethylschwefelsäure nachgewiesen werden.

Um die Bildung dieser Säure zu erklären, nimmt der Verfasser folgenden Cyklus an: der Alkohol unter dem Einfluss des Sauerstoffs wird in Wasser und $C^2H^5$ zerlegt, welch letztere Gruppe bei Gegenwart von Sauerstoff auf Schwefelsäure wirkend, Aethylschwefelsäure und Wasser erzeugt.

Diese Art und Weise, den Vorgang der Bildung der Aethylschwefelsäure zu zergliedern, erscheint mir als durchaus unwahrscheinlich; ich denke, man kann folgendermassen die Reaction viel rationeller und einfacher erklären. Bei der Elektrolyse wird, wie ja wohl allgemein angenommen wird, die Schwefelsäure $SO_4H_2$ zerlegt in $H_2$, welches sich am negativen Pole entwickelt, und $SO_4$, welches am positiven Pole in $SO_3 + O$ zerfällt. O entwickelt sich, oder wird im gegenwärtigen Falle zur Oxydation des Alkohols benutzt, während $SO_3$ sich direct mit Alkohol $C_2H_5.OH$ verbindet, und Aethylschwefelsäure $SO_2\Big\{ \begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ erzeugt, gerade so, wie bei der Elektrolyse des Wassers, $H_2O$ fixirt und $SO_4H_2$ regenerirt wird.

Hr. G. Bouchardat kommt auf das Drehungsvermögen des Mannits zurück und zeigt, dass die von Vignon (Diese Berichte, VI, p. 1418) beobachteten Thatsachen über das Drehungsvermögen von mit Borax oder Borsäure versetzten Mannitlösungen nicht zur Entscheidung der Frage, ob der Mannit das Drehungsvermögen besitzt oder nicht, herbeigezogen werden können. Borax und Borsäure gehen mit dem Mannit chemische Verbindungen ein, die man den Aethern des Mannits an die Seite setzen kann; ebenso verhält sich Calcium

biborat, welches reichlich in Mannitlösungen sich auflöst, und Natronhydrat, die beide den Mannitlösungen Drehungsvermögen verleihen, und zwar die erste Substanz nach rechts, während Natron eine Drehung nach links hervorruft.

Hr. Bouchardat hat daher versucht, das Drehungsvermögen des Mannits direct zu bestimmen, indem er eine concentrirte, wässrige Mannitlösung (1.5 Grm. auf 10 CC.) und eine 3 Meter lange Röhre anwendete. Unter diesen Bedingungen hat er in der That eine Ablenkung von — 1° 8′ (mit möglichem Fehler von 0° 8′) beobachtet und berechnet daraus das Rotationsvermögen des Mannits

$$[\alpha]_d = -0^0\ 15'.$$

In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 15. Januar wurden die Wahlgeschäfte für das Jahr 1875 erledigt und folgende Herren erwählt: Berthelot, Präsident; Cailliot und Riban, Vice-Präsidenten; de Clermont und Willm, Secretäre; Salet und Terreil, Vice-Secretäre; Bourgoin, de Lalande, Silva, G. Vogt und Wurtz, Ausschussmitglieder.

### Akademie, Sitzung vom 18. Januar.

Hr. E. Peligot theilt eine ausgedehnte Arbeit über die Salze, welche die Zuckerrübe aus dem Boden aufnimmt, mit. Die Abhandlung gestattet leider keinen kurzen Auszug und ich muss mich auf Anführung einzelner Punkte beschränken.

Die Rübe nimmt das Chlor aus dem Boden in der Form von Chlorkalium auf, und dieses Salz concentrirt sich hauptsächlich in den Blättern und dem oberen Theile der Wurzel. Die Sulfate der Alkalien finden sich ebenfalls als solche in der Rübe. Salpeter wird auch zum grössten Theile unverändert absorbirt und ist die Ursache der salpetrigen Gährung des Rübensaftes.

Wenn der Pflanze eine grössere Menge der vorhergehenden Salze zu Gebote gestellt wird, so wird wohl ihre Entwicklung etwas gefördert, jedoch bei Weitem nicht in entsprechendem Verhältniss; die Pflanze nimmt jedoch viel mehr von den Salzen auf. Anders verhält es sich mit dem Calciumsuperphosphat: wird einer Rübenpflanze mehr von diesem Salze geliefert als einer anderen, so enthalten beide Pflanzen ungefähr dieselbe Menge Phosphorsäure und die erstere sogar weniger Kalksalze, dagegen bietet die erstere eine viel üppigere Vegetation dar.

Hr. Peligot nimmt zur Erklärung dieses Resultates an, dass das Calciumsuperphosphat hauptsächlich dazu dient, die Alkalisalze und Magnesiumsalze des Bodens in Alkaliphosphat und Ammonium-Magnesiumphosphat zu verwandeln, welche Salze besonders die Vegetation der Rübenpflanze befördern. Diese beiden Salze sind nach Hrn. Peligot der directeste Ausdruck des materiellen Lebens der Pflanzen;

sie sind zur Ausbildung des Samens nothwendig und tragen so zur Fortpflanzung der Art bei.

Hr. A. Schloesing hat eine Arbeit über das Ammoniak der Atmosphäre begonnen und setzt heute die Betrachtungen auseinander, welche ihn zur Anstellung seiner Versuche geführt.

Hr. A. Müntz hat die chemischen Processe während des Lebens einiger Schwämme studirt. Wie bekannt verzehren die Schwämme Sauerstoff und athmen ein gleiches Volumen reiner Kohlensäure aus. Entzieht man den Schwämmen den Sauerstoff, so fahren sie fort Kohlensäure auszugeben, aber gleichzeitig finden andere Phänomene statt. Einige, wie z. B. Agaric. camp., entwickeln gleichzeitig geringe Mengen Sauerstoff, wie schon Humboldt und andere Forscher beobachtet, und die Wasserstoffentwicklung tritt nur dann ein, wenn die Schwämme Mannit enthalten. Dieser erleidet eine Gährung, ohne dass man jedoch die Bildung irgend eines organisirten Fermentes nachweisen könnte, und zerfällt in Wasserstoff, Kohlensäure und Alkohol.

$$C_6H_{14}O_6 = H_2 + 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

In der That enthalten die Schwämme, nachdem sie einige Zeit in der sauerstofffreien Atmosphäre verweilt haben, beträchtliche Mengen Alkohol.

Schwammarten, welche Trehalose und keinen Mannit enthalten, entwickeln unter denselben Umständen wohl Kohlensäure und erzeugen Alkohol, aber sie geben keinen Wasserstoff aus. Aus bekannten Thatsachen und den Versuchen des Hrn. Müntz kann man im Allgemeinen den Schluss ziehen, dass die Schwämme, höhere wie niedere, bei Abwesenheit von Sauerstoff, die Zuckerarten, welche ihnen geboten werden, in Alkohol und Kohlensäure zerlegen. Ist die Zuckerart Mannit, welcher einen Ueberschuss am Wasserstoff enthält, so wird dieses Gas in Freiheit gesetzt.

---

## 41. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 175, Heft 1 und 2.)

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Wislicenus in Würzburg:

XXXII. Zimmermann, Dr. Carl. Ueber die Constitution des Phosphorigsäureäthyläthers und der phosphorigen Säure. S. 1.

XXXIII. Forster, Dr. Carl. Beiträge zur Ueberführung substituirter Thioharnstoffe in Guanidine. S. 25.

XXXIV. Kessel, Dr. Friedrich. Ueber die Einwirkung von Aethylidenoxychlorid auf Zinkäthyl. S. 44.

Hlasiwetz, H. und Habermann, J. Ueber das Gentisin. S. 62.

Maly, Richard. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. S. 76.

## II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 214, Heft 6.)



## III. Archiv der Pharmacie.

(Jahrg. 1874, December.)



(Jahrg. 1875, Januar.)

## IV. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Band XXIII, Heft 10, 11 und 12.



## V. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(No. 11.)



## VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Tome XXIII, No. 2.)



## VII. Journal of the Chemical Society.

(January 1875.)

## VIII. Moniteur scientifique.

(Janvier 1875.)



---

# Preisaufgaben

## des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches [1]).

### Erste Preisaufgabe.

Es wird ein Preis von

**Eintausend Fünfhundert Reichsmark**

ausgesetzt

„für den besten Leitfaden, enthaltend in möglichst gedrängter Form die bewährtesten chemischen und physikalischen Methoden der Untersuchung für alle Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hülfssubstanzen, welche für die Zucker-Industrie in Betracht kommen."

---

### Zweite Preisaufgabe.

Ein Preis von

**Dreitausend Reichsmark**

wird für die Lösung der folgenden Aufgabe ausgesetzt:

„Wie wird auf chemischem oder physikalischem Wege rasch und sicher der in der Zuckerrübe enthaltene Rohrzucker seiner Menge nach ermittelt?"

---

[1]) Die allgemeinen sowie besonderen Bestimmungen und die Motive sind in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches Bd. XXV, Liefg. 228 veröffentlicht.

### Dritte Preisaufgabe.

Es wird ein Preis von

**Eintausend Fünfhundert Reichsmark**

ausgesetzt

„für die beste Presse, oder irgend welche andere Vorrichtung, die gestattet in continuirlicher Arbeit, ohne viele Menschenkräfte zu beanspruchen die ausgelaugten Rückstände des Diffusionsverfahrens so im Gewichte zu verringern, dass dieselben allen, an ein solches Nahrungsmittel für Thiere zu stellenden, gerechten Forderungen zu genügen vermögen."

---

### Vierte Preisaufgabe.

Es wird ein Preis von

**Eintausend Fünfhundert Reichsmark**

ausgesetzt

„für einen dauernd brauchbaren Ueberzug der Schlammfilterpressen anstatt der gebräuchlichen Tücher."

Berlin, d. 31. December 1874.

---

Nächste Sitzung: Montag, 8. Februar.

## Sitzung vom 8. Februar 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

Nach Genehmigung der Protocolle der letzten Sitzung und der Generalversammlung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dreckschmidt, } Organisches Laboratorium
Oscar Gürcke, stud. chem., } der Gewerbe-Akademie
Joseph Krieger, Waisenstr. 19 I;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Eugen Bachmeier, Assistent am Chem. Laboratorium der Industrieschule zu Nürnberg,
Dr. W. A. Tilden, The College, Clifton near Bristol,
Charles L. Field, Hither-Green-Lodge, Lewisham, Kent,
Dr. E. W. Prevost, Queenswood College near Stockbridge Hampshire,
Horace J. Brown, High Street, Burton on Trent.
Mortyn J. Salter, 26 Hoxton Road, Dalston, London,
Dr. R. Espenscheid, Fabrikbesitzer in St. Goar,
F. Hornung, stud. chem., } Laboratorium von Hrn. Prof.
G. Tobias, stud. chem., } Kolbe in Leipzig,
Coswig in Anhalt,
Edmund Neminarz,
Conrad Edzardi, Laboratorium von Hrn. Prof. Wiedemann in Leipzig,
C. Leverkus jun., } Alizarinfabrik Leverkusen bei Cöln,
Dr. H. Wolters, }
Dr. Otto Lindt in Zofingen (Schweiz).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

J. Wislicenus: Strecker's kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 6. Aufl.; 2. Abtheilg. Braunschweig 1874. (Vom Verf.)

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. III. Bd. von Jörgensen. 15. u. 16. Lieferg. Heidelberg 1875. (Vom Herausg.)

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. II. Bd. von Kraut. 3. u. 4. Lieferg. Heidelberg 1875. (Vom Herausg.)
Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. II. Lieferg. 2 (15. Lieferg.). Braunschw. 1875. (Vom Herausg.)
Franz de Paula Wilhelm: Die Kohlehydrate. Salzburg 1874. (Vom Verf.)
Der Naturforscher Herausgegeben von W. Sklarek. VI. u. VII. Jahrg. (Von der Ferd. Dümmler'schen Verlagshandlung.)
Polytechnisches Notizblatt. No. 2 u. 3. (Vom Herausg. Hrn. Böttger.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 175, Heft 3.
Chemisches Centralblatt. No. 4, 5.
Chemisch-technisches Repertorium, herausgegeb. von E. Jacobsen. 1875. 2. Sem.
Deutsche Industriezeitung. No. 5.
Landwirthschaftliche Jahrbücher. Bd. III. Heft 6.
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* 5e Jaarg. No. 2.
*Revue scientifique.* No. 31, 32.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 215. Heft 1.
*Comptes rendus.* T. LXXX. No. 1—4.

---

# Mittheilungen.

## 42. Ed. Schaer: Zur Verständigung.

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

Jeder Polemik in Zeitschriften in hohem Grade abhold, fühle ich mich dennoch, nicht sowohl in persönlichem als vielmehr in rein sachlichem Interesse, zur nachfolgenden, kurzen Rechtfertigung meiner Meinungsdifferenz mit Hrn. C. Binz verpflichtet, in der bestimmten Absicht, meinerseits wenigstens, die Angelegenheit damit für diese Berichte als beigelegt zu betrachten.

1) Obwohl in Folge eigener Beobachtung über die Eigenschaften des Hämoglobins und deren Beeinflussung durch Alkaloide nicht in allen theoretischen Folgerungen mit Hrn. Binz übereinstimmend, hat es mir doch in meiner bezüglichen Mittheilung (No. 15 der letztjährigen Ber.) vollkommen ferne gelegen, an der Richtigkeit der von Hrn. Binz s. Zeit veröffentlichten und im letzten Hefte der Ber. von ihm recapitulirten experimentellen Ergebnisse, d. h. Versuche zu zweifeln. Vielmehr finde ich seinen wichtigsten Versuch, das Verhalten der Chininlösung zu der bluthaltigen, alkalisch reagirenden Indiglösung bei Gegenwart von „ozonisirtem" Terpentinöl oder Wasserstoffsuperoxyd durchaus bestätigt. Dass ich dieses Umstandes, sicherlich ohne jeden Hintergedanken, nicht erwähnte, kann, nicht ohne Grund, als ein Unrecht betrachtet werden; ich zögere keinen Augenblick, dieses einzugestehen und erkläre Hrn. Binz gegenüber mein aufrichtiges Bedauern darüber, dass ich in wissenschaftlichem Eifer,

aber absichtslos Veranlassung zu einem, von seinem Standpunkte wohl nicht ganz ungerechtfertigten Tadel gegeben.

2) Zur Anstellung der s. Zeit mitgetheilten Beobachtungen wurde ich damals hauptsächlich durch die auch jetzt noch bei mir feststehende Ueberzeugung geleitet, dass bei dem theilweise sehr verschiedenen Chemismus der das Phänomen der „Ozonübertragung" illustrirenden Reactionen eine möglichst grosse Zahl verschiedenartiger Versuche nicht allein zum Nachweis des „ozonübertragenden Vermögens" des Blutfarbstoffs (oder anderer organ. Substanzen), sondern auch zur Constatirung des in Frage stehenden „hemmenden Einflusses" gewisser Alkaloide wünschbar und erforderlich seien. Meine Absicht war daher nicht auf Controlirung der bereits vorliegenden Experimente von Hrn. Binz oder anderen Beobachtern gerichtet, sondern ging lediglich dahin, durch neue, eigene Versuche auch ein eigenes Urtheil über die grössere oder geringere Berechtigung der Ansichten oder Hypothesen hinsichtlich jener eigenthümlichen Eigenschaften des Chinins zu erlangen. Ich wählte dazu die nach meiner Erfahrung und auch nach öfteren Aussagen C. H. Schönbein's — gewiss einer Autorität auf diesem Gebiete — für den Vorgang der „Ozonübertragung" besonders charakteristischen Reactionen und erhielt nun dabei allerdings Resultate, die mich ungeachtet anderer zweifelsohne richtiger, aber widersprechender experimenteller Daten zu entschiedenem Zweifel an der Wahrscheinlichkeit einiger theoretischer Angaben zwingen mussten. Nach mehr als zehnjähriger Beschäftigung mit Ozonreactionen der verschiedensten Art einigermaassen mit der subtilen Technik und den mannigfachen Fehlerquellen dieser Beobachtungen vertraut, glaubte ich, der vielfachen in diesem schwierigen Gebiete vorgekommenen Irrthümer wohl bewusst, meinen bezüglichen Versuchen immerhin etwelche Beweiskraft vindiciren zu dürfen. Hätte ich freilich denken müssen, durch deren Angabe sofort den Schein ungeschickten Manipulirens auf mich zu laden, so würde ich vorgezogen haben, die fraglichen Prüfungen, gleichwie manche frühere, lediglich privatim zu eigener Belehrung zu notiren.

3) Schliesslich bemerke ich, dass ich nach Kenntnissnahme der neuesten Mittheilungen nicht allein meine frühern Versuche, sondern im Besondern auch die von Hrn. Binz angeführten Reactionen mit aller Sorgfalt wiederholt habe. Die Wiederholung meiner eigenen Versuche, bei denen ich namentlich in einer Versuchsreihe nach der auch von Hrn. Binz berührten, sehr begründeten Forderung die Reactionen so anordnete, dass die maassgebenden Veränderungen erst nach bequem messbarem Zeitraume eintraten, bestätigte jedoch durchaus die früher am angeführten Orte von mir erwähnten Resultate, und ich sehe mich daher, so erwünscht mir die Coincidenz eigener Versuche mit denjenigen anderer, so angesehener und verdienter For-

scher in einer interessanten Frage sein würde, heute ebensosehr wie zuvor genöthigt, an der früher geäusserten Ansicht festzuhalten, falls ich nicht die Augen vor deutlich redenden Thatsachen verschliessen soll, und falls nicht bei aller Vorsicht ungeahnte Nebenumstände meine verschiedenen Versuchsreihen beeinflussten. Namentlich sind die mit Cyaninlösung angestellten Reactionen so unzweideutig und bezeichnend, dass ich beinahe geneigt wäre, dieselben als Vorlesungsversuche für die Darlegung einer eher beschleunigenden als hemmenden Wirkung des Chinins auf die Ozonreaction des Hämoglobins zu benützen, wenn ich nicht überhaupt weit davon entfernt wäre, diese Streitfrage als experimentell endgültig erledigt zu betrachten.

Was die oben angedeutete sorgfältige Wiederholung der von Hrn. Binz erörterten Versuchsreihe betrifft, die statt mit ozonisirtem Oele mit dem durchaus gleich wirkenden Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt wurde, so bin ich, wie schon gesagt, hinsichtlich der Reaction von Blut, Chinin und sogen. Antozoniden in alkalisch reagirender Indiglösung durchaus zu demselben merkwürdigen Ergebnisse wie Hr. Binz gelangt. Die chininhaltige Mischung zeigte sich in mehreren Versuchen nach 50—60 Minuten noch stark blau gefärbt, während die Controllflüssigkeit in der Hälfte der Zeit vollkommen entfärbt, resp. gelblich geworden war. Es ist diese Beobachtung, die wir Hrn. Binz verdanken, von besonderem Interesse für die vorliegende Frage und um so auffallender, als nach sorgfältig angestellten Versuchen, die ganz in denselben Verhältnissen, nur mit dem Unterschiede erstens ganz neutraler und zweitens merklich saurer Reaction der fertigen Versuchsmischung angestellt wurden, das Resultat, unter sonst ganz gleichen Bedingungen, ein geradezu entgegengesetztes war, so dass beispielsweise in einem Versuche bei 10—12° C., im erstern Falle die Entbläuung des chininhaltigen Gemisches, mit der Controllmischung verglichen, in drei Viertheil der Zeit, im zweiten Falle in circa der halben Zeit erfolgte. Diese, wenn ich nicht irre, mit den Versuchen von Hrn. Binz gleichfalls nicht ganz übereinstimmenden Daten würden andrerseits mit den früher von mir beobachteten Thatsachen im Einklang stehen und auf einen auffallenden Unterschied in dem Verhalten der alkalisch reagirenden oder der neutralen und sauren Indiglösung zu den besagten, chininhaltigen, oxydirenden Gemengen hindeuten, der, obwohl noch nicht erklärt [1]), doch nicht ohne Analogien sein dürfte. —

Ich beendige diese Erörterungen in der Erwartung, dadurch einigermaassen zu ruhiger, objectiver Beurtheilung der vorliegenden Fragen beigetragen zu haben. Aufrichtige Freude würde es mir gewähren,

[1]) Unleugbar findet bei diesen Reactionen auch wesentliche Beeinflussung durch die Temperatur statt. S.

wenn die hier besprochenen Divergenzen in der Deutung experimenteller Ergebnisse dazu führen könnten, die Ausgleichung dieser chemischen Streitfrage nicht in diesen Berichten, sondern in collegialem, brieflichen Verkehre anzustreben, um vielleicht späterhin gemeinschaftlich weiteren Aufschluss zu ertheilen.

Zürich, den 31. Januar 1875.

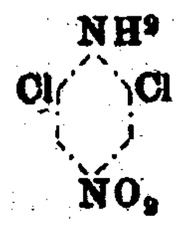
---

## 43. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des 1,3 Dichlorbenzols und seiner Derivate.

(Zweite Mittheilung.)

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

Beim Durchlesen der Körner'schen Abhandlung [1]) fand ich, dass dieser Forscher durch Behandlung von Nitranilin mit Chlor harzige Massen erhalten hatte, in denen er das symmetrische Dichlornitroanilin




vermuthete. Da es ihm nicht gelang, diesen Körper zu isoliren, behandelte er das erhaltene Rohprodukt mit Salpetrigäther und vermochte so einen Kohlenwasserstoff darzustellen, dessen Analyse ihm die erwartete Zusammensetzung $C_6H_3Cl_2NO_2$ bestätigte. Offenbar musste dieser Körper identisch mit dem von mir erhaltenen und kürzlich [2]) beschriebenen Kohlenwasserstoff sein. Indessen fiel es mir auf, dass der von Körner gegebene Schmelzpunkt (65.4) nicht mit dem von mir gefundenen (47.5—48) übereinstimmte, und ich habe daher mir den Körner'schen Körper dargestellt und mit dem von mir gefundenen verglichen. Es ist mir bei dieser Arbeit gleichzeitig gelungen, eine Methode zur bequemen und glatten Darstellung des von Körner gesuchten Dichlornitroanilins aufzufinden. Da mir nämlich bekannt war, dass gasförmiges Chlor stets energischer wirkt als Chlorwasser, versuchte ich die Einwirkung des letzteren und fand, dass dasselbe allerdings aus 1.4 Nitranilin ganz glatt und ohne Schmierenbildung den gewünschten Körper erzeugt, wenn man das Nitroanilin in einem grossen Ueberschuss Salzsäure löst, stark abkühlt und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzt, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht und einen citronengelben Niederschlag abscheidet. — Indessen misslingt bei einigermaassen erheblichen Quantitäten

---

[1]) *Gazetta chimica*, Octoberheft 1874.
[2]) Diese Ber. VII, 1604.

der Versuch sehr oft, weil dann leicht die Temperatur zu hoch wird und Schmierenbildung eintritt. Ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen und stelle mir nun den gesuchten Körper auf folgende einfache Weise dar. Acetanilid wird nach der Methode von Körner in Portionen von je 6 Grm. durch Eintragen in Salpetersäure von 1.465 (je 20 Grm.) nitrirt; das Nitroacetanilid wird gut ausgewaschen, abgepresst, mit wenig ganz concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und nach vollendeter Verseifung Wasser, bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten scheiden sich alle gebildeten harzigen Nebenprodukte ab, und die filtrirte Flüssigkeit ist eine Auflösung von reinem salzsauren Nitranilin. Man vermischt nun diese Flüssigkeit abermals mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und setzt von einer kaltgesättigten, concentrirten Auflösung von chlorsaurem Kali so lange hinzu, bis die anfangs entstehende, dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit verschwunden und ein citronengelber Niederschlag entstanden ist. Man wartet einige Minuten, giesst in viel Wasser, sammelt den Niederschlag auf einem Seihtuch und krystallisirt ihn, nachdem er gehörig abgepresst, aus einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol um [1]). Die abgeschiedenen Krystalle haben eine citronengelbe Farbe und bilden ein wirres Gemisch kurzer, feiner Nädelchen. Das Dichlornitranilin schmilzt bei 188°, also weit höher als sein Isomeres.

| Berechnet für $C_6H_3Cl_2NH_2NO_2$. | Gefunden. |
|---|---|
| Cl = 34.30 | 34.15. |

Durch längeres Kochen mit Chloracetyl am Rückflusskühler geht es in das entsprechende Dichlornitracetanilid über. Dieses bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, prachtvolle, sehr glänzende, grosse, sternförmig gruppirte Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 210°.

| Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_2NHC_2H_3O$. | Gefunden. |
|---|---|
| Cl = 28.514 | 28.32. |

Behandelt man das beschriebene Dichlornitranilin mit Salpetrigäther, so fällt Wasser aus der alkoholischen Lösung einen Körper, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 65° zeigt (Körner 65.4°). Eine genaue Vergleichung dieses Körpers mit dem früher von mir beschriebenen hat die Identität beider ausser Zweifel gesetzt. Die Differenz der Schmelzpunkte rührt daher, dass bei der Darstellung aus dem früher beschriebenen Dichlornitranilin (1, 2, 4, 6) gleichzeitig stets ganz geringe Mengen eines

[1]) Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass es auch gelingt, nach der angeführten Methode fast reines Dichloracetanilid zu erhalten. Man löst das Acetanilid in warmer Essigsäure, setzt Salzsäure und später eine Auflösung von chlorsaurem Kali hinzu und fällt durch Wasser. Es ist mir indess bis jetzt nicht gelungen, die Verhältnisse festzustellen, unter denen dieser Versuch jederzeit gelingt.

äusserst niedrig schmelzenden Körpers entstehen, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht von dem Hauptprodukt trennen lässt. Dagegen erhält man das Dichlornitrobenzol alsbald rein und bei 64—65° schmelzend, wenn man die warm gesättigte Lösung des mit Wasserdämpfen übergetriebenen Rohproduktes in Petroleumbenzin stark abkühlt. Das Nebenprodukt bleibt so in den Mutterlaugen zurück. Zur Reindarstellung desselben und zur Untersuchung seiner Eigenschaften reichte die erhaltene Menge bei weitem nicht aus. Durch Zinn und Salzsäure scheint dieser Körper durchaus nicht verändert zu werden. Durch dieses Verhalten ist die von vorn herein unwahrscheinliche Annahme, er sei ein Isomeres des Hauptproduktes, widerlegt. — Das Dichlornitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, aus Petroleumbenzin in hübschen Prismen von ansehnlicher Grösse.

Durch nascirenden Wasserstoff entsteht daraus das Zinndoppelsalz des

### 1, 3, 5 Dichloranilin.

Es ist dies ein zweites Dichloranilin mit derselben Stellung der beiden Chloratome wie in dem aus Acetanilid erhaltenen. Versuche zur Darstellung des dritten möglichen Isomeren würden bei ihrem Gelingen die 1, 3 Stellung des neulich beschriebenen Dichlorbenzols unabhängig von jeder andern Verbindung beweisen und sind deshalb bereits in Angriff genommen worden. Das vorliegende Dichloranilin bildet, aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt, lange schneeweisse, etwas brüchige Nadeln vom Schmelzpunkt 50.5°.

| Berechnet für $C_6 H_3 Cl_2 NH_2$. | Gefunden. |
|---|---|
| Cl = 43.80 | 43.62. |

Die Acetylverbindung krystallisirt in hübschen, strahligen Nadelaggregaten und ist leicht in Alkohol löslich. (Die Löslichkeit der Acetylverbindung des 1, 2, 4 Dichloranilins ist geringer. Dieselbe krystallisirt in Rhomboëdern). Mit Salpetrigäther entwickelt das vorliegende Anilin Stickstoff, und Wasser fällt aus der Lösung Dichlorbenzol in feinen Tröpfchen.

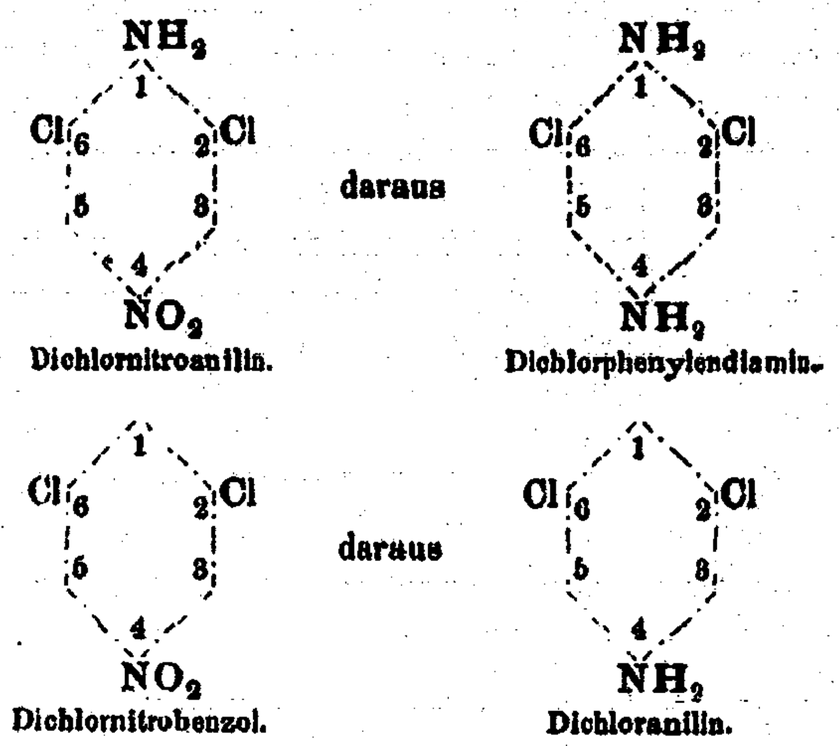
Unterwirft man das vorstehend beschriebene 1, 2, 6, 4 Dichlornitroanilin der energisch reducirenden Einwirkung von Zinn und Salzsäure, so krystallisirt das Zinndoppelsalz des

### 1, 2, 6, 4 Dichlorphenylendiamin

in silberglänzenden Blättchen. Aus seiner Lösung in warmem Wasser fällt Schwefelwasserstoff das Zinn, und es krystallisirt das salzsaure Salz der Base in schönen, langen Nadeln. Durch Ammoniak wird die Base selbst in Freiheit gesetzt. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, flachen Nadeln, welche in feuchtem Zustande sich leicht bräunen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123.5°; ihre Zusammensetzung ward durch die Analyse bestätigt:

| Berechnet für $C_6 H_2 Cl_2 (NH_2)_2$. | Gefunden. |
|---|---|
| Cl = 40.11 | 40.06. |

Was nun die Structurformeln der oben beschriebenen Verbindungen anbelangt, so dürften dieselben kaum einem Zweifel unterliegen. Dieselben sind:




Ich beabsichtige, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Zürich, 5. Februar 1857.

---

## 44. Adolf Baeyer: Zur Geschichte des Eosins.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Untersuchung der Phtalsäurefarbstoffe, welche ich im Jahre 1871 begonnen und zum Theil mit meinen Schülern, HH. F. Grimm und E. Fischer, zum Theil mit meinem Freunde, Hrn. Heinrich Caro in Mannheim [1]), weitergeführt habe, hat in Folge des verschiedenartigen Verhaltens der in Anwendung gekommenen Substanzen aus der Phenolgruppe solche Dimensionen angenommen, dass ich trotz des besten Willens bisher nicht im Stande gewesen bin, den Abschluss herbeizuführen. Ich bin indessen, soweit es die geringe Zahl der mit mir vereinten Kräfte erlaubt hat, unausgesetzt daran thätig

---

[1]) A. Baeyer, diese Ber. IV, 457. 555. 658.
F. Grimm, diese Ber. VI, 506.
A. Baeyer und H. Caro, diese Ber. VII, 968.
E. Fischer, diese Ber. VII, 1211. Ausführlicher in dessen Inauguraldissertation. Selbstverlag des Verfassers.

gewesen, und würde es den Fachgenossen Dank wissen, wenn sie mir wie bisher dieses Feld noch einige Zeit zur alleinigen Bearbeitung überlassen wollten.

Der Gedanke, diese Farbstoffe der technischen Anwendung zugänglich zu machen, hat mich begreiflicher Weise von Anfang an beschäftigt, indessen waren die Eigenschaften des Galléins, Cörulëins, Fluorescëins und Chinizarins nicht ausgezeichnet genug, um bei den hohen Darstellungskosten ernsthaft daran zu denken. Erst als bei Gelegenheit der mit Hrn. Caro gemeinschaftlich angestellten Versuche ein Farbstoff von so seltener und eigenthümlicher Schönheit, wie das Tetrabromfluorescëin, an den Tag kam, konnte man den Versuch wagen, den grossen Schwierigkeiten, welche sich der fabrikmässigen Darstellung entgegenstellten, Trotz zu bieten. Hr. Caro hat diese Aufgabe mit unermüdlichem Eifer verfolgt, und wie bekannt bringt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik das Tetrabromfluorescëin seit vorigem Sommer unter dem Namen Eosin in den Handel.

Die auffallenden Eigenschaften dieses Farbstoffes, welche schon von Hrn. Gnehm[1]) geschildert sind, lenkten bald die Aufmerksamkeit der Techniker darauf hin, und so ist es gekommen, dass Hr. A. W. Hofmann durch Vermittelung des Hrn. Martius zur Untersuchung dieses Körpers[2]) veranlasst wurde.

In wissenschaftlicher Beziehung hat ein Bromsubstitutionsprodukt der aromatischen Gruppe an und für sich in der Regel nur ein untergeordnetes Interesse und gewinnt es erst durch Vergleichung mit andern, ähnlichen Körpern. Dies ist der Grund, weshalb wir die noch nicht zum Abschluss gebrachte Untersuchung über das Eosin erst in einer in Vorbereitung begriffenen, ausführlichen Abhandlung niederzulegen Willens sind. Es wird den Chemikern durch diesen kleinen Aufschub um so weniger etwas entgehen, als durch die mit grosser Gründlichkeit ausgeführte Arbeit des Hrn. E. Fischer die Constitution des Fluorescëins festgestellt und sein Verhalten in allgemeinen Umrissen geschildert worden ist. Hr. Fischer, welcher übrigens schon vor einem Jahre das Eosin in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen — allerdings ohne etwas darüber zu veröffentlichen —, hat a. a. O. gezeigt, dass bei den Phtalëinen des Resorcins und des Orcins Tetrasubstitutionsprodukte mit Vorliebe entstehen, z. B. das Tetranitrofluorescëin und Tetranitroorcinphtalëin, sowie das Tetrabromorcinphtalëin. Letzterer Körper, ein Homologes des Eosins, ist auffallender Weise ebenso wie das Phtalëin des Orcins ungefärbt.

Schliesslich will ich einen Versuch mittheilen, der erlaubt, in wenigen Minuten die Abstammung des Eosin festzustellen, und der

---

[1]) Diese Ber. VII, 1748.
[2]) Diese Ber. VIII, 62.

wegen der dabei auftretenden, überraschenden Farbenerscheinungen bemerkenswerth ist. Schüttelt man nämlich Eosin mit Wasser und Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, indem das Brom herausgenommen und farbloses Fluorescin, das Reductionsprodukt des Fluorescëins, gebildet wird. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt einen Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so wird die farblose Flüssigkeit im auffallenden Lichte undurchsichtig grün, weil das Fluorescin durch Oxydation sofort in Fluorescëin übergeht.

Strassburg, den 6. Februar 1875.

---

## 45. Adolf Baeyer u. C. Jaeger: Ueber die Amide des Diazobenzols.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 10. Februar.)

Kekulé hat bekanntlich für das Griess'sche Diazoamidobenzol die Formel $C_6H_5NNNC_6H_5H$ gegeben, wonach dieser Körper als das phenylirte Diazobenzolamid aufzufassen ist. In neuester Zeit ist nun Griess[1]) auf diese Substanz wieder zurückgekommen und hat auf einige neue Versuche gestützt die Richtigkeit dieser Formeln in Zweifel gezogen, indem er dafür die Formeln $C_6H_4 = NH = NH = NH.C_6H_4$ vorschlägt. Wir haben nun gelegentlich eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche diese Frage, wenigstens in Bezug auf die Rolle, die das Anilin bei der Bildung des Diazoamidobenzols spielt, endgültig entscheiden dürften, und zwar zu Gunsten der Kekulé'schen Theorie.

Bei der Einwirkung des Anilins auf ein Salz des Diazobenzols bildet sich nach Kekulé ein phenylirtes Amid:

$$C_6H_5NNONO_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5NNNC_6H_5H + NO_2ONC_6H_5H_3.$$

Man sollte demnach erwarten, dass $NH_3$ nach folgender Gleichung das Amid selbst bilden würde:

$$C_6H_5NNONO_2 + 2NH_3 = C_6H_5NNNH_2 + NO_2ONH_4.$$

Nun weiss man aber nach Griess, dass diese letzte Reaction nicht in diesem einfachen Sinne verläuft, sondern Veranlassung zur Entstehung complicirter Produkte giebt. Es mag dieser Umstand dazu beigetragen haben, die Richtigkeit der Kekulé'schen Theorie in zweifelhaftem Lichte erscheinen zu lassen, indem man geneigt sein konnte, dem Phenyl des Anilins bei der Bildung des Diazoamidobenzols eine eigenthümliche Rolle zuzuschreiben. Dass dem nicht so ist, geht aus unseren Versuchen hervor, welche zeigen, dass man dem

---

[1]) Diese Ber. VII, 1618.

Phenyl Kohlenwasserstoffgruppen aus der Grabengasreihe substituiren kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen eine erhebliche Veränderung erleidet.

Dimethylamin und Aethylamin geben nämlich mit einem Salze des Diazobenzols Verbindungen, welche sich durchaus wie das Diazoamidobenzol verhalten, und bei den verschiedensten Zersetzungen immer wieder dieselben Basen liefern. Da nun beim Dimethylamin zwei Wasserstoffe des Ammoniaks durch Methyl festgelegt sind, so geht daraus hervor, dass man die entsprechenden Substanzen ebenfalls von der $NH_2$ Gruppe ableiten und wie das Diazoamidobenzol nach Kekulé als Amide des Diazobenzols auffassen muss. Die Gleichungen, nach denen sich diese Körper bilden, sind in Uebereinstimmung mit den obigen folgende:

$$C_6H_5NNONO_2 + 2N(CH_3)_2H = C_6H_5NNN(CH_3)_2 + NO_2ON(CH_3)_2H_2$$

$$C_6H_5NNONO_2 + 2N(C_2H_5)H_2 = C_6H_5NNN(C_2H_5)H + NO_2ON(C_2H_5)H_3.$$

Wir schlagen daher für dieselben die Namen Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzoläthylamid vor, und für das Diazoamidobenzol den Namen Diazobenzolphenylamid. Eine weitere Bestätigung findet diese Ansicht in dem Umstand, dass tertiäre Basen wie Trimethylamin nicht derartige Produkte liefern, sondern sich, wenigstens dem äussern Ansehn nach, ähnlich wie Ammoniak verhalten. Hervorzuheben ist ferner noch die grosse Aehnlichkeit zwischen dem Dimethyl- und Aethyldiazobenzolamid und dem Diazobenzolimid von Griess. Diese Aehnlichkeit ist aber nur eine äusserliche; chemisch verhalten sie sich ganz verschieden, und es haben unsere Versuche kein weiteres Licht auf diesen räthselhaften Körper geworfen.

### Diazobenzoldimethylamid.

Bringt man Dimethylamin mit salpetersaurem Diazobenzol in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich das Diazobenzoldimethylamid als gelbliches Oel ab. Zur Reinigung wird es mehrere Mal mit Wasserdämpfen überdestillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Es scheint indessen das darin enthaltene Wasser auf diese Weise nicht vollständig entfernt werden zu können, da die Analyse des Oels niemals übereinstimmende Zahlen gab. Das Diazobenzoldimethylamid ist ein schwach gelbliches, eigenthümlich aromatisch, dem Diazobenzolimid ähnlich riechendes Oel, welches sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lässt. In sehr kleinen Mengen erhitzt, destillirt es ohne Zersetzung über, bei grösseren Quantitäten tritt eine ziemlich lebhafte Explosion ein, wobei Dimethylamin gebildet wird.

Das Diazobenzoldimethylamid ist in Wasser und Alkalien so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Aether, Alkohol und

ähnlichen Lösungsmitteln sowie in Säuren und besitzt überhaupt die Eigenschaften einer schwachen Basis. Die Salze der meisten Säuren sind aber sehr unbeständig, die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5(OH) + N(CH_3)_2H + N_2,$$

was dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids vollständig entspricht. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung des Oels in wasserfreiem Aether erhält man farblose Krystalle, die offenbar das Salzsäuresalz sind, sich aber nicht zur Untersuchung eigneten, weil sie schon unter dem Aether durch Wasseranziehung zerfliessen und sich in kurzer Zeit zersetzen. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein schön gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches aber auch keine stimmenden Zahlen lieferte.

Dagegen besitzt das Pikrinsäuresalz gute Eigenschaften und gestattet die Zusammensetzung der Base mit Genauigkeit festzustellen. In ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammengebracht giebt das Oel einen Niederschlag von gelben Nadeln, die in Aether schwer löslich sind, daraus aber ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können.

Die Formel

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$$

verlangt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 44.44 | 44.50 |
| H | 3.7 | 3.9. |

Bei längerem Aufbewahren zersetzte sich die Substanz, besonders wenn sie nicht umkrystallisirt war. Von Alkalien wird die ursprüngliche Base anscheinend in ganz reinem Zustande daraus abgeschieden.

### Diazobenzoläthylamid.

Dieser Körper bildet sich genau wie der eben beschriebene und hat ganz dieselben Eigenschaften. Das Pikrinsäuresalz, welches übrigens etwas leichter zersetzbar zu sein scheint, ist isomer mit dem vorigen, und gab folgende Zahlen:

Die Formel

$$C_6H_5NNN(C_2H_5)H + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$$

verlangt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 44.44 | 44.8 |
| H | 3.7 | 3.5. |

Das Diazobenzoläthylamid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Griess durch Einwirkung des Diazobenzolperbromids auf Aethylamin erhaltenen Aethyldiazobenzolimid, von dem er angiebt, dass es ein den Diazobenzolimid sehr ähnliches Oel sei.

Die Diazoverbindungen geben bekanntlich mit Amiden und Phenolen Azoverbindungen, z. B. das Amidoazobenzol und das Oxyazobenzol. Auch in dieser Hinsicht verhalten sich die beschriebenen Körper genau wie Amide des Diazobenzols.

Bringt man die beiden Oele in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so färbt sich die Lösung allmälig roth und Wasser scheidet nach einigen Tagen daraus Amidoazobenzol ab, während sich in der Flüssigkeit salzsaures Dimethylamin oder Aethylamin findet. Ein Vorgang, der vollständig dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids entspricht:

$$C_6H_5NNNC_6H_5H + NC_6H_5H_2 . HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + NC_6H_5H_2 . HCl$$

$$C_6H_5NNNC_2H_5H + NC_6H_5H_2 . HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + NC_2H_5H_2 . HCl$$

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + NC_6H_5H_2 . HCl = C_6H_5NNC_6H_4NH_2 + N(CH_3)_2H . HCl.$$

Diazobenzolimid wird unter gleichen Umständen nicht verändert.

Um einen Diazokörper in ein Oxyazobenzol überzuführen eignet sich das Resorcin wegen der schönen Eigenschaften des entsprechenden Dioxyazobenzols am besten. Man kann diese Substanz nach der Methode, welche Kekulé und Hidegh[1]) beim Phenol angewendet haben, sehr leicht darstellen, wenn man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin versetzt und dann verdünnte Kalilauge zugiebt. Säuren fällen aus der dunkelrothen Lösung einen schön rothen Niederschlag, der aus Aether in dunkelrothen Nadeln krystallisirt.

Die Formel $C_6H_5NNC_6H_3(OH)_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 67.29 | 67.26 |
| H | 4.67 | 4.51 |
| N | 13.09 | 12.9. |

Beim Erhitzen sublimirt die Verbindung, wobei ein Theil verkohlt. Das Sublimat schmilzt bei 166°.

Erhitzt man nun Diazobenzoldimethylamid mit Resorcin, so erhält man unter Dimethylaminentwicklung dasselbe Produkt:

$$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5NNC_6H_3(OH)_2 + N(CH_3)_2H.$$

[1]) Diese Ber. III, 233.

## 46. Adolf Baeyer und Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

(Zweite Mittheilung[1]).

(Eingegangen am 10. Februar.)

### VI. Chinizarin.

In der ersten Mittheilung haben wir angegeben, dass alle Substanzen, welche, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, in Hydrochinonsulfosäuren übergeführt werden, bei Zusatz von Phtalsäureanhydrid Chinizarin geben. Ebenso verhält sich das bei 218° siedende Chlorphenol. Behandelt man diesen Körper nach der Vorschrift, welche zur Bereitung des Phenolphtaleïns gegeben ist, mit Phtalsäure und Schwefelsäure, so tritt bei niedriger Temperatur keine Reaction ein, erst bei 160° C. findet eine Einwirkung statt unter Bildung eines farblosen, in Kalilauge unlöslichen Körpers, eines gechlorten Phtaleïnanhydrids, das an einem andern Orte beschrieben werden soll.

Erhitzt man aber das Gemisch unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Oxyanthrachinon aus Phenol erforderlich sind, auf etwa 200°, so entsteht nicht etwa das entsprechende gechlorte Oxyanthrachinon, sondern Chinizarin, indem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O + C_6H_4Cl(OH) = C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H_2(OH)_2 + HCl$$

Diese Reaction liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass das bei 218° siedende Chlorphenol dem Hydrochinon und nicht dem Resorcin entspricht, da das Chinizarin unzweifelhaft die Hydroxyle in der Hydrochinonstellung enthält.

### VII. Purpurin.

Nach der schönen Methode, welche de Lalande zur Ueberführung des Alizarins in Purpurin angewendet hat, lässt sich auch das Chinizarin in Purpurin verwandeln, indem man diesen Körper mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140° erhitzt. Der Verlauf der Reaction ist ganz glatt.

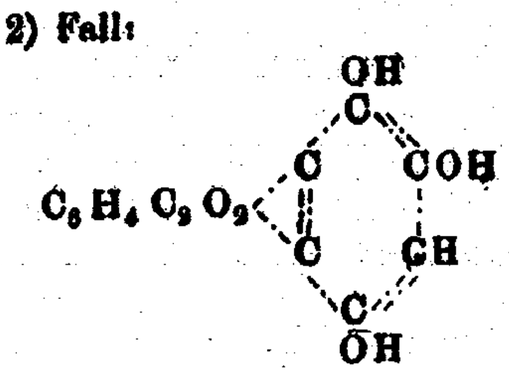
Für die Constitution des Purpurins ist dieser Versuch entscheidend. Da nämlich die Hydroxyle des Chinizarins die Parastellung (1, 4) einnehmen, so kann das dritte bei der Purpurinbildung hinzukommende Hydroxyl nur in einer einzigen Weise gestellt sein (1, 2, 4). Es stimmt dies vollständig mit der Bildung des Purpurins aus dem Alizarin überein. Das Alizarin ist, wie wir in der ersten Mittheilung nachgewiesen haben, ein Abkömmling des Brenzkatechins (1, 2), es

[1]) Erste Mittheilung: Diese Ber. VII, 968.

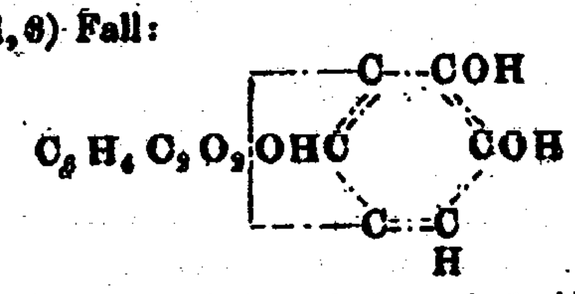
bleiben daher für das Purpurin nach dieser Entstehungsweise nur die Stellungen (1, 2, 3) und (1, 2, 4) zur Auswahl übrig.

Was die relative Stellung der Hydroxyle zu der $C_2O_2$-Gruppe betrifft (vergl. die erste Mittheilung), so ist das Purpurin, nachdem man sich die $C_2O_2$-Gruppe in der (1, 2) oder (1, 3) Stellung in das hydroxylirte Benzol eingefügt denkt, folgendermaassen zusammengesetzt:

Für den (1, 2) Fall:




Für den (1, 3) Fall:




Andere Möglichkeiten sind nach der gebräuchlichen Benzoltheorie nicht denkbar.

Strassburg, den 7. Februar 1875.

---

## 47. Adolf Baeyer: Darstellung des Brenzkatechins.

(Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 11. Februar.)

Hugo Müller hat zuerst beobachtet, dass Buchenholztheerkreosot durch Jodphosphor in Jodmethyl und Phenole gespalten wird. v. Gorup-Besanez [1]) hat dann nach derselben Methode Brenzkatechin daraus dargestellt, und Marasse [2]) hat endlich durch Erhitzen der bei 200—203° siedenden Fraction des Kreosols mit destillirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° dieselbe Spaltung bewirkt. Da die letztere Methode sich nicht für grössere Operationen eignet, und bei der ersteren schmierige Nebenprodukte entstehen, habe ich mich bemüht, günstigere Bedingungen aufzufinden.

Derjenige Bestandtheil des rheinischen Buchenholztheerkreosots,

---

[1]) Ann. 123, 166.
[2]) Ann. 152, 68.

welcher Brenzkatechin liefert, ist bekanntlich das Guajakol vom Siedepunkt 200°; zu den nachfolgenden Versuchen diente die bei 200—205° übergehende Fraction.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass trocknes Jodwasserstoffsäuregas die Spaltung des Guajakols in Jodmethyl und Brenzkatechin bei 195—200° momentan und ganz glatt bewirkt, und dass keine Nebenreactionen stattfinden, so lange noch unzersetztes Guajakol zugegen ist. Hieraus hat sich folgendes Verfahren ergeben.

Um zunächst einen gleichmässigen Strom von HJ zu erhalten, erhitzt man $PJ_3$, welches ein wenig überschüssigen Phosphor enthält, im Wasserbade und lässt wässrige Jodwasserstoffsäure tropfenweise dazu treten. Die Aufstellung des ganzen Apparates kann zweckmässig in folgender Weise geschehen.

Der Jodphosphor befindet sich in einer kleinen, mit Tropfapparat versehenen, tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, an den ein ziemlich weites Glasrohr angeschmolzen ist, welches in das in einer tubulirten Retorte befindliche Kreosot eintaucht. Die im Oelbade auf 195—200° erwärmte Retorte ist mit absteigendem Halse mit einer im Wasserbade auf 100° erwärmten, tubulirten Vorlage verbunden, in deren Tubus ein Glasrohr befestigt ist, das durch einen absteigenden Kühler hindurchgeht und in einer etwas Wasser enthaltenden Flasche endet, ohne jedoch darin einzutauchen. Setzt man nun die Jodwasserstoffentwicklung in Gang, so bemerkt man im Kühler die Verdichtung von Jodmethyl, welches in gleichmässigem Strome ins Wasser tropft, das seinerseits unzersetzt gebliebenes Jodwasserstoffgas aufnimmt. Zu gleicher Zeit destillirt eine nicht beträchtliche Menge Kreosot in die Vorlage mit über. Sowie die Bildung des Jodmethyls aufhört, und sich rothe Streifen an der Retortenwand zeigen, wird die Operation unterbrochen, weil sonst anderweitige Zersetzungen eintreten. Der Retorteninhalt wird fractionirt. 1 Kilo Buchenholztheerkreosot vom Siedepunkt 200—205° gab so behandelt 275 Grm. einer Fraction, die bei 220—250° überging und nach dem Abkühlen vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurde das Brenzkatechin aus Benzol umkrystallisirt. Obige Menge lieferte so allerdings nur 46 Grm. ganz reines Brenzkatechin, indessen ist an der Geringfügigkeit der Ausbeute offenbar nur die Anwesenheit der andern, aus dem Kreosot stammenden, flüssigen Phenole schuld, welche das Brenzkatechin in Lösung halten. Die Reaction der Jodwasserstoffsäure verläuft anscheinend ganz quantitativ, und ich bin überzeugt, dass man bei Anwendung von reinem Guajakol, welches mir nicht zu Gebote stand, nahezu die theoretische Menge erhalten würde. Jod geht bei der Operation nicht verloren, da der grösste Theil als sehr reines Jodmethyl gewonnen wird und der Rest als wässrige Jodwasserstoffsäure, welche bei einer neuen Operation zur Entwicklung von Jodwasserstoffgas dienen kann. Die beschriebene

Methode empfiehlt sich besonders beim Arbeiten im grösseren Massestabe und kann gewiss auch in andern ähnlichen Fällen mit Vortheil Anwendung finden.

---

## 48. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 9. Februar.)

### XX. Ueber das Verhalten der Citronensäure gegen Natrium.

Unter dem Namen von Hydrocitronensäure ist im Jahre 1866 (vergl. Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 769) von Hrn. Kämmerer eine Säure beschrieben worden, die, um 2 Wasserstoffatome reicher als die Citronensäure, aus dieser beim Behandeln ihrer Lösung in absolutem Alkohol mit Natrium erhalten wurde. Schon lange ist mir aus rein theoretischen Gründen die Existenz einer solchen Hydrosäure, ebenso wie die Fähigkeit der Citronensäure, durch directe Addition 2 Wasserstoffatome aufnehmen zu können, höchst zweifelhaft erschienen; da aber Hr. Kämmerer sich später (vergl. Ann. Chem. u. Pharm. 148, 294) nochmals ausdrücklich vorbehielt, in einer nachfolgenden Mittheilung über die neue Säure eingehender zu berichten, so hat mich die Erwartung, uns von Hrn. Kämmerer selbst den nöthigen Aufschluss über diese eigenthümliche Säure gegeben zu sehen, bis jetzt immer davon abgehalten, Controlversuche über diesen Gegenstand anzustellen. — Als ich aber im verflossenen Herbst mit Hrn. Roennefahrt eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureaether unternahm und wir dabei zu anfangs sehr auffallenden Reactionen gelangten, da schien es mir geboten, die von Hrn. Kämmerer beschriebene Reaction näher in Augenschein zu nehmen. Unsere Versuche haben auf das entschiedenste bewiesen, dass eine Hydrocitronensäure nicht existirt.

Wenn man die Lösung von 1 Mol. entwässerter Citronensäure in absolutem Alkohol mit 3 Mol. Natrium versetzt, so treten genau die Erscheinungen ein, wie sie Hr. Kämmerer beschrieben hat, nur ist von ihm dabei übersehen, dass sich ununterbrochen, bis alles Natrium zersetzt ist, Wasserstoffgas entwickelt. Wir haben den Wasserstoff durch Anwendung passender Apparate aufgesammelt, und seine Menge dem verwendeten Natrium äquivalent gefunden. (Bei Anwendung von 2.3 Grm. Natrium z. B. erhielten wir über 1 Liter Gas, berechnet: 1.116 Liter.) Erwärmt man, nachdem alles Natrium verschwunden ist, die breiartige Masse, so destillirt zunächst Aethylaether, später natürlich Alkohol über,

und in dem Rückstand befindet sich alle, in den Versuch eingeführte Citronensäure unverändert in Form des reinen Natronsalzes, und dieses giebt, wenn vollständig neutral, mit Eisenchlorid keine Spur eines gelben Niederschlags, wie ihn Hr. Kämmerer beschrieben hat. Hr. Roennefahrt hat übrigens auch die nach dem Versuch resultirende Citronensäure mehrmals quantitativ bestimmt und z. B. einmal bei Anwendung von 2.5 Grm. entwässerter Citronensäure nach dem Versuch 6.52 Grm. reines citronensaures Silber erhalten, während 2.5 Grm. Säure 6.57 Grm. Silbersalz entsprechen.

Der Verlauf der Reaction ist also einfach der folgende. Zunächst wirkt das Natrium auf den absoluten Alkohol und bildet unter Wasserstoffentwicklung Natriumalkoholat, und dieses setzt sich sofort mit dem Citronensäureaether zu Aethyläther und citronensaurem Natron um, nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3 . C_6H_5O_7 + 3(C_2H_5ONa) = Na_3 . C_6N_5O_7 + 3(C_2H_5OC_2H_5).$$

So klar und natürlich diese Erklärung erscheinen muss, so schwer war es andererseits, eine Aufklärung dafür zu finden, was es nun eigentlich für eine Substanz gewesen ist, die Hr. Kämmerer unter Händen hatte, und die er für die Hydrosäure gehalten hat. Durch einen glücklichen Zufall sind wir in den Stand gesetzt, jetzt auch hierüber Aufschluss geben zu können. Hr. Kämmerer verfuhr nämlich (l. c.) zur Isolirung seiner Säure so, dass er, nach beendeter Zersetzung des Natriums, das breiige Natronsalz in Wasser löste, mit essigsaurem Blei fällte und dann das gereinigte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Dampfte er nun die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung ein, so erhielt er die in Aether und Alkohol unlöslichen Krystalle, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung gab, und die er, ohne sie analysirt zu haben, als die neue Säure ansprach. Ich hatte, um Nichts zu versäumen, Hrn. Roennefahrt bei einigen Versuchen genau nach diesem Verfahren arbeiten lassen, ohne jedoch etwas anderes als Citronensäure zu erhalten: da endlich, als der Versuch noch einmal wiederholt wurde, stellten sich die so lange gesuchten Krystalle mit den eben angegebenen Eigenschaften ein. Aber schon bei ganz oberflächlicher Prüfung erkannten wir sie als ein saures citronensaures Bleisalz, wie es sich gar leicht bildet, wenn man das gefällte, neutrale Bleisalz beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff nicht gut zerreibt. Es bilden sich dann leicht Klumpen, die aussen natürlich aus Schwefelblei bestehend, im Innern unverändertes Bleisalz enthalten, und wenn man nun, nach dem Uebersättigen mit Schwefelwasserstoffgas, erhitzt, so zerfallen diese Klumpen allmälig und während das Gas entweicht, löst die freie Citronensäure das unveränderte, neutrale Salz unter

Bildung von krystallisirbarem, saueren Salz auf. Einer weiteren Illustration wird es wohl nicht bedürfen, um zu beweisen, dass die Hydrocitronensäure Kämmerer's nichts weiter, als ein saueres Bleisalz der Citronensäure ist.

Das genauere Studium der von Hrn. Löwig entdeckten Desoxalsäure, mit dem ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stern schon seit einiger Zeit beschäftigt bin, war es, welches mich veranlasste, Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureaether in Gemeinschaft mit Hrn. Roennefahrt zu unternehmen. Die Erwartung, dabei einer ähnlichen Reaction, wie der der Desoxalsäurebildung aus Oxalaether, zu begegnen, lag nahe. Unsere Untersuchungen, die dem Abschluss nahe sind und in Kürze ausführlicher publicirt werden sollen, haben diese Erwartung jedoch nicht bestätigt: Eine Reduction der Citronensäure findet auch in diesem Falle nicht statt, überhaupt wirkt bei absolutem Abschluss von Wasser Natriumamalgam auf den Citronensäureäther gar nicht ein. Andererseits ist es uns aber bei diesen Versuchen gelungen, dadurch, dass wir den Wasserzutritt sehr langsam und nur in bestimmten Grenzen gestatteten, eine Aethylgruppe nach der anderen durch Natrium zu ersetzen, und so die bis jetzt noch unbekannten Diaether- und Monoaether-Citronensäuren darzustellen. Beide Säuren sind von der unveränderten Citronensäure leicht zu trennen, da ihre Alkalisalze in Alkohol, ihre Baryt- und Silberverbindungen in Wasser leichter löslich sind.

---

## XXI. Ueber das Dioxychinon des Chrysens — Chrysezarin
(Vorläufige Notiz.)

Bei Gelegenheit einer Reihe von Versuchen über Alizarin, die ich mit Hrn. Willgerodt angestellt habe, fanden wir, dass, wie die meisten Alizarine des Handels nicht rein sind, die Alizarinpaste No. I aus der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning besonders einen Bestandtheil enthält, der sich namentlich dadurch vom Alizarin unterscheidet, dass die Lösungen seiner Kaliumverbindung rein blutroth sind, ohne eine Spur von dem violetten Teint des Kaliumalizarates zu haben. Man kann diesen Körper sehr leicht von dem Alizarin dadurch trennen, dass man die Paste mit Kali neutralisirt und die getrockneten Kaliumverbindungen fractionirt mit Alkohol auskocht. Die ersten Lösungen sind blutroth, und die Löslichkeit der beiden Kalisalze in Alkohol ist so verschieden, dass auf diesem Wege eine fast quantitative Trennung gelingt. Dampft man die ersten Alkoholauszüge ein, so hinterbleibt eine neutrale Masse von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe, die von der violettbraunen Farbe des Kaliumalizarats wesentlich absticht. In Wasser

ist die neue Verbindung leicht und ebenfalls mit gelbrother Farbe löslich, und aus dieser Lösung wird durch Säuren ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag von hellcitronengelber Farbe gefällt. Dieser ist in kochendem Eisessig leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in nicht sehr langen, mehr breiten, dunkelbraunen Nadeln von prachtvoll bronceartigem Metallglanz heraus; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in Form kleiner, gelber Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, wird er von kochendem Wasser in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen, beim Erkalten wieder feine, verfilzte Nadeln bildend. Er schmilzt erst über 300° C., etwa bei 305—310° C., und sublimirt zu breiten, meist federförmig gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe und prachtvollem Glanz. — Die bis jetzt ausgeführten Analysen, sowohl mit der aus Eisessig krystallisirten, wie mit der sublimirten Substanz, führen zu der Formel: $C_{18} H_{10} O_4$, wenn sie auch noch nicht so genau stimmen, wie es wohl wünschenswerth wäre:

| | Gefunden. I. | Gefunden. II. | | Berechnet für $C_{18} H_{10} O_4$. |
|---|---|---|---|---|
| C | 73.5 | 73.4 | C | 74.4 |
| H | 3.86 | 4.17 | H | 3.4. |

Eine mit der Kaliumverbindung ausgeführte Bestimmung ergab: 21.08 pCt. K, während die Formel: $K_2 . C_{18} H_8 O_4$ 21.3 pCt. K verlangt.

Im Ganzen wurden aus 1 Kilo der oben erwähnten Paste durchschnittlich 4—5 Grm. der neuen Substanz erhalten. Die Beschreibung der übrigen Salze dieses Chrysezarins, die sich in Manchem charakteristisch von den entsprechenden Alizarinverbindungen unterscheiden, verschieben wir, bis wir zugleich genauere analytische Resultate mittheilen können.

Freiburg, 6. Februar 1875.

---

## 49. E. Fischer: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Cörulignon und Hydrocörulignon.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Das Cörulignon löst sich bekanntlich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf; bei diesem Lösen lässt sich nach meiner Beobachtung immer eine Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid nachweisen. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so verliert sie ihre blaue Farbe, und es scheidet sich ein brauner Körper aus, der nach einigem Stehen sich krystallinisch absetzt. Den nämlichen Körper erhielt ich, wenn ich die schön rothe Lösung von Hydrocöru-

lignon in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser versetzte, nur wollte es mir nicht gelingen, das Hydrocörulignon vollständig in diesen braunen Körper überzuführen, so dass beide nebeneinander sich im erhaltenen Niederschlag befanden.

Um sie von einander zu trennen, behandelte ich mit Natronlauge, wobei das Hydrocörulignon ungelöst zurückblieb, dagegen der braune Körper in Lösung ging, aus welcher Lösung er beim Neutralisiren wieder ausfiel.

Das zu obigen Zwecken verwendete reine Hydrocörulignon stellte ich dar, indem ich das rohe Cörulignon in Wasser suspendirt mit *ferrum limatum* und Essigsäure reducirte, wobei die Reduction als beendet anzusehen ist, wenn die Farbe des Cörulignons verschwunden und nur noch die braune Farbe des Ferrohydroxyds sichtbar ist. Den Rückstand laugte ich nun mit heissem Alkohol aus und brachte das Hydrocörulignon durch Abdestilliren des Alkohols zur Krystallisation. Diesen Weg schlug ich auch ein, um aus rohem Cörulignon ein reines Cörulignon zu erhalten. Versetzt man nämlich die nach Obigem erhaltene alkoholische Lösung von Hydrocörulignon mit Eisenchlorid, so erhält man das Cörulignon in reinen, rothvioletten Krystallen ausgefällt, während sich beim Umkrystallisiren aus Phenol blaue Krystalle bilden.

Der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörulignon oder Hydrocörulignon erhaltene braune, krystallinische Körper ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Aether, Benzol, Ligroin u. s. w., dagegen ist er ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter aber in heissem, selbst ziemlich verdünnten Alkohol.

Ich dachte mir, der Körper sei vielleicht ein Sulfoderivat des Cörulignons oder Hydrocörulignons, allein die Untersuchung ergab keinen Gehalt an Schwefel. Bei Behandlung der Lösung des braunen Körpers mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumbichromat oder Eisenchlorid, wurde die Flüssigkeit zwar viel dunkler, und es bildete sich bei längerem Stehen ein brauner, ins Grünliche schillernder Körper, aber kein Cörulignon; überhaupt ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, den Körper wieder in Cörulignon umzuwandeln.

Ebenso bleibt er unverändert durch die gewöhnlichen Reductionsmittel, wie Zink und Salzsäure, *ferrum limatum* und Essigsäure. Die Lösungen des Körpers haben einen eigenthümlich bittern Geschmack.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten gegen die Lösungen vieler Basen, wie Kaliumhydroxyd, Ammoniak, Baryumhydroxyd etc., in welchen er sich mit dunkelgrüner Farbe löst, indem er mit denselben salzartige Verbindungen meist von grüner Farbe liefert.

Diese Eigenschaft kann als Reaction auf den Körper dienen, indem selbst ganz geringe Mengen desselben mit Ammoniak oder Natronlauge eine grüne Lösung geben.

Ich benutzte die Löslichkeit des Körpers in Alkalien, um ihn rein darzustellen, indem ich ihn in Natronlauge löste, die Lösung filtrirte und das Filtrat mit Salzsäure neutralisirte, wobei sich der braune Körper wieder ausschied.

Die Elementaranalyse desselben ergab folgendes Resultat:

| | Gefunden. | | | | Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 61.49 | 61.50 | 61.85 | | $C_{15}$ | 61.62 |
| H | 5.70 | 5.41 | 5.40 | | $H_{16}$ | 5.49 |
| | | | | | $O_6$ | 32.89 |
| | | | | | | 100.00 |

Der Körper unterscheidet sich hiermit vom Cörulignon eigenthümlicher Weise durch einen Mindergehalt von einem Kohlenstoffatom im Molekül.

Die Kaliumverbindung stellte ich mir dar, indem ich eine alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Kali zusammenbrachte. Ich bekam dabei das Kaliumsalz als einen dunkelgrünen Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisch wurde; die Krystalle zerfliessen übrigens an der Luft rasch. Fügte ich bei der Fällung der Verbindung Aether zu, so war die Ausbeute eine weit grössere; ebenso war es zweckmässig, den auf das Filter gebrachten Niederschlag anfangs mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, zuletzt mit reinem Aether auszuwaschen. Aus wässerigen Lösungen der Verbindung fällt auf Zusatz von Alkohol und Aether nur wenig aus.

Die Kaliumverbindung löst sich sehr leicht und mit dunkelgrüner Farbe in Wasser auf, weniger leicht in Alkohol. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. ist sie unlöslich. Die Lösungen zeigen neutrale Reaction und haben, wie der braune Körper selbst, einen eigenthümlichen, bitteren Geschmack.

Die Elementaranalyse der Kaliumverbindung ergab:

| | Gefunden. | | | Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 44.88 | 44.50 | | $C_{15}$ | 44.54 |
| H | 4.70 | 4.47 | | $H_{16}$ | 4.45 |
| K | 19.30 | 19.28 | | $K_2$ | 19.34 |
| | | | | $O_8$ | 31.67 |
| | | | | | 100.00. |

Die empirische Formel für die Kaliumverbindung ist somit

$$C_{15}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur giebt die Verbindung selbst bei wochenlangem Stehen über concentrirter Schwefelsäure das Wasser nicht ab; beim Erwärmen dagegen, schon bei 65°, geht ein Theil des Wassers, und bei 100° gehen beide Moleküle Wasser fort, ohne dass sich das äussere Ansehen der Verbindung wesentlich ändert, es bleibt $C_{15}H_{14}K_2O_5$ zurück.

Von der Kaliumverbildung ausgehend, erhielt ich noch verschiedene andere Verbindungen. So entsteht z. B. das Silbersalz, wenn man die wässerige Lösung der Kaliumverbindung mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silber zusammenbringt, als ein brauner Niederschlag, der übrigens in Wasser nicht unlöslich ist und sich leicht zersetzt.

Die Baryumverbindung erhält man, wenn man Chlorbaryum mit der Lösung der Kaliumverbiudung versetzt. Um grössere Mengen der reinen Baryumverbindung zu erhalten, löste ich den braunen Körper in verdünntem Alkohol (ungefähr von 50° Tralles) in der Wärme auf und setzte die Lösung nach und nach zu einer wässerigen Lösung von Baryumhydroxyd. Es schied sich alsdann die Baryumverbindung als ein grüner, der Kaliumverbindung ähnlicher Körper aus.

Die Baryumverbindung ist in Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich schwer, in absolutem Alkohol und Aether ganz unlöslich.

In der Baryumverbindung fand ich 19.38 pCt. Ba, was mit der Formel $B_{15}H_{14}BaO_6$ (berechnet 19.30 pCt.) übereinstimmt.

Ueber die Art der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Cörulignon oder Hydrocörulignon erlaube ich mir bis jetzt kein Urtheil; es konnten auch die Resultate, die ich bis jetzt erhalten habe, keine weitere Aufklärung über die Constitution des braunen Körpers geben. Es müssten hierfür weitere Versuche vorgenommen werden, zu welchen ich aber voraussichtlich in nächster Zeit nicht kommen werde.

Chem. technol. Laboratorium des Polyt in Stuttgart.

---

## 50. Albert Adamkiewicz: Eine neue Reaction für Albuminate und Peptone.

(Aus dem physiologischen Institut zu Königsberg i. Pr.)

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die meisten der bisher bekannten Eiweissreactionen sind mehr Erkennungsmittel einzelner Albuminkörper, als allgemeine Charakteristika der Albuminate. Und die wenigen unter ihnen, welche allen Albuminaten angehören, wie die Millon'sche, die Biuret- und die Xanthoproteinsäure-Probe, kommen wiederum ihnen nicht allein zu[1]). Dem gegenüber umfasst die folgende Reaction nicht nur die ganze Gruppe der Eiweisskörper, sondern beschränkt sich gleichzeitig auf dieselben in einer Weise, die sie unter den bekannten Proben zum sichersten Kriterium für die albuminöse Natur der Stoffe macht. Die

[1]) Vergl. Huppert in diesen Berichten VI, S. 1279.

grosse Schärfe und Feinheit, die sie gleichzeitig auszeichnen, sichern ihr auch in dieser Beziehung einen gewissen Vorzug.

Jedes Albuminat nimmt, nachdem es in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst worden ist, beim Hinzufügen concentrirter Schwefelsäure sehr schöne, violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigt bei geeigneter Concentration im Spectrum eine Absorption, die wie diejenige des Harnfarbstoffes (Urobilin) und des rothen Oxydationsproduktes des Gallenpigmentes (Choletelin) zwischen den Frauenhofer'schen Linien *b* und *F* liegt.

Geringe Spuren von Eiweiss (einige Cubiccentimeter einer selbst zweitausend mal verdünnten Hühneralbuminlösung) geben diese Reaction noch deutlich, die durch Salpetersäure gestört, durch die Gegenwart von Chlornatrium dagegen gehoben wird.

Den Albuminaten nicht zugehörige Körper zeigen diese Reaction nicht. — Das gilt vor Allem auch für die krystallinischen Derivate, die beim Zerfall der Eiweissubstanzen sich bilden, wie Tyrosin, Leucin, Asparagin-, Glutaminsäure u. a.

Es ist daher von Interesse, dass sich an die Albuminate auch die Peptone in ihrem Verhalten zur Essig-Schwefelsäure vollkommen anschliessen, — Körper, über deren Stellung zu den Albuminaten bekanntermassen manche Meinungsverschiedenheiten geherrscht haben und zum Theil noch bestehen. —

Aus gequollenem Fibrin mit Hilfe des v. Wittich'schen[1]) Glycerinextractes der Magenschleimhaut in der gewöhnlichen Weise dargestellte Peptone färben sich unter dem Einfluss beider Säuren wie Eiweiss. — Die Reaction tritt sowohl am Neutralisationspräcipitat der sauren Verdauungsflüssigkeit, dem Meissner'schen Parapepton, wie an den von ihm befreiten eigentlichen Peptonen und deren durch Blutlaugensalz bei schwacher und bei starker Ansäuerung mit Essigsäure trennbaren Componenten (Meissner) auf. Sie zeigt sich hier unverändert, nachdem die Reste unverdauten Albumins durch Ansäuern und Kochen der Peptonlösung entfernt worden sind; nachdem die Peptone selbst durch absoluten Alkohol gefällt wochenlang unter dem Fällungsmittel gelegen haben und dann in wässriger Lösung durch den Mangel jeder Trübung beim Ansäuern mit Essigsäure und Zusetzen concentrirter Kochsalzlösung ihre Reinheit documentiren.

Von den Magenpeptonen weichen in dieser Beziehung die Pankreaspeptone durchaus nicht ab. — Auch sie geben die Essig-Schwefelsäure-Reaction der Albuminate, und sie gehen derselben erst dann verlustig, wenn sie im weiteren Verlauf der Verdauung sich zu

---

[1]) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol., Bd. II, S. 193.

krystallinischen Produkten zerlegen und sich in Tyrosin und Leucin verwandeln.

Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass alle Peptone den chemisch unveränderten Albuminaten näher stehen, als den Produkten des Eiweisszerfalles und dass sie weder die Resultate tiefgreifender Veränderungen der Eiweisskörper sind [1]), noch Gemenge von Tyrosin, Leucin und anderen mit diesen auf einer Stufe stehenden Substanzen [2]). — Es steht damit im Einklang, dass nach früheren und neueren Analysen, so von Lehmann [3]), Thiry [4]) und Maly [5]), die Peptone dem Albumin in ihrer Zusammensetzung entsprechen, und dass sie den Untersuchungen von Plóss [6]) und Maly [5]) zu Folge für die Ernährung des Organismus die Bedeutung von unveränderten und organisationsfähigem Eiweiss haben.

Unter allen übrigen Körpern sind es ungeformte Fermente allein, die sich an der Essig-Schwefelsäure-Reaction betheiligen.

Aus dem wässrigen Extract des alkoholischen Niederschlages von Mundspeichel [7]) wurde durch Alkohol ein weisser, amorpher Körper gefällt, dessen wässrige Lösung sich bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. ungemein wirksam auf Stärkekleister zeigte. Derselbe färbte sich bei Zusatz von Essig- und Schwefelsäure auch dann violett, wenn nach Ansäuerung mittels Essigsäure concentrirte Kochsalzlösung keine wahrnehmbare Trübung seiner Lösung erzeugte. Essigsäure allein, Silber- und Quecksilbernitrat, Platinchlorid riefen dieselbe dagegen in concentrirten Lösungen des Fermentes hervor, ebenso wie Spuren der Xanthoprotein- und der Millon'schen Reaction auch nach noch so sorgfältiger Reinigung des Ptyalin von Eiweiss nicht vermisst wurden.

Wie Ptyalin gab auch der aus dem Glycerinextract gereinigter Pankreasdrüsen durch Fällen mittels Alkohols, Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether dargestellte, weisse Körper meine Reaction. Bei Bluttemperatur wandelte er leicht Amylum in Zucker um, emulgirte Fett und brachte Fibrinflocken ohne Quellung, wie Kühne [8]) und Danilewsky [9]) es von der Wirkung des Pancreatins auf Blutfaserstoff beschrieben haben, langsam zum Zerfall. Im Uebrigen liess er alle bekannten Reactionen des Albumins deutlich erkennen. Er unterschied sich von demselben

---

1) Vergl. Möhlenfeld in Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol., Bd. V, S. 381.
2) Vergl. Huppert l. c.
3) Lehrbuch der physiol. Chemie. Leipzig 1850. Bd. II, S. 58.
4) Zeitschrift für rationelle Medicin, Bd. XIV, S. 95.
5) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol., Bd. IX, S. 585.
6) Ibid. S. 328.
7) Vergl. Cohnheim in Virchow's Archiv f. path. Anat. etc., Bd. XXVIII, S. 245.
8) Virchow's Archiv f. pathol. Anat. etc., Bd. XXXIX, S. 188.
9) Ibid. Bd. XXV, S. 279.

ausser durch seine fermentirenden Eigenschaften nur durch seine Fähigkeit, auch nach längerem Aufenthalt in starkem Alkohol sich leicht in Wasser zu lösen, und namentlich, was nach Buckland Bull's und Hüfner's Analysen für die ungeformten Fermente überhaupt charakteristisch ist, durch seinen geringen Gehalt an Kohlenstoff.

Nach einer von meinem Freunde Leppert und mir ausgeführten Elementaranalyse gab

0.1860 Gr., über Schwefelsäure getrockneter Substanz mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt
0.0269 $CO_2$ und 0.1114 $H_2O$ und
0.1164 Substanz, 0.0067 oder 5.75 pCt. an kohlensauren Salzen freie Asche.

Demnach enthielt die aschenfreie Substanz

C 41.87 pCt.
H 7.05 -

während Eiweiss (Ochsenfibrin) nach Dumas und Cahours[1]) an

C 52.7 pCt.
H 7.0 -

besitzt.

Bei der Ausschliesslichkeit, mit welcher meine Reaction sich an die unveränderten Albuminate und die Peptone bindet, würde der Nachweis, dass die gleiche Reaction auch für alle ungeformten Fermente gilt, eine Reihe von Körpern in interessante Beziehung zu einander bringen, deren enge chemische Verwandtschaft gewiss ausser Zweifel steht.

Königsberg i. Pr., Februar 1875.

---

# Correspondenzen.

## 51. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 5./17. December 1874.

Hr. N. Menschutkin verliest eine von Hrn. E. Schöne eingelaufene Abhandlung „Ueber das Wasserstoffhyperoxyd der Atmosphäre" (Bereits mitgetheilt in diesen Berichten VII, 1693.) Ferner wurden die Abhandlungen folgender Chemiker vorgetragen:

des Hrn. O. Bogusch: Ueber eine neue Art der Bildung der Aldehyde. Hr. Bogusch erhielt die Aldehyde, indem er das Kalksalz der Säure, deren Aldehyd er erhalten wollte, mit oxalsaurem Kalk und Calciumhydroxyd destillirte. Auf diese Weise wurden die Aldehyde der Benzoesäure und Essigsäure erhalten. Die Versuche werden fortgesetzt;

---

[1]) Gmelin: Handbuch der organischen Chemie, Bd. IV, S 2267.

des Hrn. Beketoff: Neue Versuche über die Ausscheidung des Silbers durch Wasserstoff aus einer Lösung von Silbersalpeter. Die Wirkung des Wasserstoffs auf eine Lösung von Silbernitrat ist in neuerer Zeit ein Gegenstand des Streites zwischen den HH. Russel und Pell geworden.

Hr. Russel behauptet, in Gemeinschaft mit Hrn. Beketoff, dass der reine Wasserstoff Silber reduciren kann, während Pell diese Reduction den Beimengungen des Wasserstoffes zuschreibt. Hr. Beketoff bereitete vollständig reinen Wasserstoff aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure und leitete das so erhaltene Gas vor dem Versuche durch ein Glasrohr, das mit in Silberlösung getränkten Bimmsteinstücken gefüllt war. Die Silberlösung wird aus reinen Krystallen des Silbersalzes hergestellt. Hr. Beketoff fand, dass die Menge des ausgeschiedenen Silbers immer der Menge des absorbirten Wasserstoffs proportional ist in Lösungen, deren Gehalt an Silbersalz um 0.5 bis 1.5 pCt. schwankt. Die Ausscheidung erfolgt sehr langsam und Pell hat wahrscheinlich seine Versuche nicht lange genug fortgesetzt. Die thermochemischen Verhältnisse dieser Elemente weisen auch schon vom theoretischen Standpunkte auf diese Richtung der Reaction hin.

Hr. A. Buttleroff theilt die Arbeit des Hrn. A. Markownikoff über die Oxydation der Oxybuttersäure mit. Bei der Oxydation dieser Säure bildet sich Essigsäure und wahrscheinlich Propionsäure. Diese Thatsachen widersprechen den Regeln, die von Popoff und Ley für die Oxydation der secundären Oxysäuren aufgestellt wurden.

HH. F. Beilstein und A. Kurbatoff berichten über Dichlorbenzol (Metadichlorbenzol) und Derivate (mitgetheilt in diesen Berichten VII, 1758).

Hr. A. Buttleroff macht Mittheilungen über das Pentamethyläthol $[C(CH_3)_3](CH_3)_2C(HO)$ oder den fünffach methylirten Aethylalkohol. Hr. Buttleroff erhielt denselben, indem er das Chloranhydrid der Trimethylessigsäure auf Zinkmethyl einwirken lies. Dieses Gemisch krystallisirt nach einiger Zeit. Zur Zersetzung desselben wird Wasser hinzugesetzt und das dabei ausgeschiedene Zinkoxyd mittelst Salzsäure entfernt. Auf der Oberfläche des Flüssigkeitsgemisches scheiden sich dann eine ölige Substanz und lange Krystalle ab. Die Krystalle sind sehr leicht durch Wasserdämpfe zu verflüchtigen und erwiesen sich als das Hydrat des neuen Alkohols $2C_7H_{16}O + H_2O$. Lange, durchsichtige, prismatische Nadeln, etwas in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Ihr Geruch erinnert zu gleicher Zeit an Camphor und Schimmel. Sie schmelzen bei 83° und erstarren wiederum bei 80°; bei 130° siedet der wasserfreie Alkohol. Ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwandelt das Hydrat sehr rasch in ein weisses, festes Produkt. Bei Einwirkung von Brom auf dasselbe erhält man ein gelbes Oel, wahrscheinlich $C_7H_{15}Br$ und

$C_7H_{14}Br_2$. Das reine Pentamethyläthol erhält man durch Erhitzen des Hydrates mit BaO in zugeschmolzenen Röhren bei 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weissen, in Nadeln krystallisirenden Masse erstarrt. Schmilzt bei + 17° und siedet bei 131 — 132°. Es verbindet sich sehr energisch mit Wasser und entnimmt dasselbe sogar der Atmosphäre. Behandelt man das Hydrat mit $PCl_5$, so erhält man das Chloranhydrid $C_7H_{15}Cl$ als eine weisse, camphorartige Masse. Diese Verbindung erinnert selbst an das feste Chlorhydrat des Terpentinöls. Bei 136° schmilzt es ohne Veränderung. Das Jodanhydrid $C_7H_{15}J$ durch Jodwasserstoffsäure aus dem Hydrate erhalten, stellt eine weisse camphorartige Masse dar, die bei 140—142° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen dieser Verbindungen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali erhielt Hr. Buttleroff das Heptylen $C_7H_{14} = C\begin{cases} C(CH_3)_3 \\ CH_3 \\ CH_2. \end{cases}$

Farblose Flüssigkeit, die auch in Kältemischungen nicht erstarrt, siedet bei 78—80°, riecht zu gleicher Zeit nach Camphor und Terpentinöl. Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff werden von diesem Heptylen mit grosser Leichtigkeit gebunden und geben die oben beschriebenen Verbindungen. Auch mit Brom vereinigt es sich leicht und bildet das Dibromid $C_7H_{14}Br_2$ einen weissen, halbdurchsichtigen camphorartigen Körper, der bei geringer Erwärmung schmilzt.

Hr. A. Boradin berichtet für Hrn. Dianin: dass bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Thymol Dithymol erhalten wird $\begin{matrix} C_{10}H_{12}OH \\ C_{10}H_{12}OH \end{matrix}$, welches bei 162° schmilzt. Es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in rhombischen Blättchen, deren Analyse folgende Zusammensetzung nachweist: $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$. Beim Einwirken von Benzoylchlorid bildet sich Dibenzoyldithymol.

Ferner hat Hr. Dianin das Oxynaphtilen $C_{20}H_{12}O$ erhalten, indem er das $\beta$-Dinaphtol mit Phosphorsäureanhydrid destillirte. Diese Verbindung krystallisirt in langen, gelben Nadeln, verbindet sich mit Pikrinsäure und bildet $C_{20}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3HO$, die leicht durch Wasser in die ursprünglichen Bestandtheile zerlegt wird.

---

## 52. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

809. L. O. Durruthy und H. P. Lissagaray, Paris. „Blutdünger."
Datirt 6. März 1878. P. P.

Frisches Blut wird mit einer Mineralsäure oder einem Salze vermengt, und das erhaltene Gerinsel gesammelt und getrocknet. Als Specialität wird der Gebrauch von schwefligsaurem Natron angegeben.

**819 A. P. Vassard, New Cross bei London. „Künstlicher Brennstoff."**

Datirt 6. März 1873.

| | | |
|---|---|---|
| Kleinkohle . . . . . | 100 | Theile, |
| Schwefelsaure Thonerde in Lösung von 33° bis 35° B. Stärke | 5—10 | - |
| Gelöschter Kalk . . . . . | 1—3 | - |

werden innig gemengt und das Gemenge zu Ziegeln geformt.

**823. W. Wright, Sheffield, Engl. „Darstellung von Leuchtgas."**

Datirt 7. März 1873.

Eigenthümliche mechanische Vorrichtung, um atmosphärische Luft durch einen flüssigen Kohlenwasserstoff hindurch zu pressen. Das Petroleum und dergl. wird vorher durch Destilliren über Holzkohle gereinigt.

**828 J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Darstellung von Glaubersalz und gleichzeitige Gewinnung von Chlor."**

Datirt 7. März 1873.

Der Process ist schon in einer frühern Specification[1]) beschrieben; gegenwärtig werden genauere Daten gegeben. Auf je eine Tonne Kochsalz nimmt man so viel Kupfersalz, als erforderlich, um einem Zusatze von 1 Pfund Kupfer zu entsprechen. Die Einrichtung der Oefen war Gegenstand der Pat. Spec.[2])

**834. J. Keene, London. (Für Mde. Pirch Baudrin, Paris.) „Silberähnliche Legirung."**

Datirt 8. März 1873.

| | | |
|---|---|---|
| Kupfer . . . . . | 75.00 | Gewichtstheile, |
| Nickel . . . . . | 16.00 | - |
| Zinn . . . . . | 2.75 | - |
| Zink . . . . . | 2.25 | - |
| Kobalt . . . . . | 2.00 | - |
| Eisen . . . . . | 1.50 | - |
| Aluminium . . . . . | 0.50 | - |
| | 100.00 | Gewichtstheile. |

Diese Legirung soll in Bezug auf Farbe, Zähigkeit, Hämmerbarkeit, Klang und sogar spec. Gewicht dem Silber sehr nahe kommen.

**847. F. Kuhlmann, Paris. „Regeneration der Manganrückstände in der Chlorfabrikation."**

Datirt 8. März 1873.

Die rohe Manganchloridlösung wird mit Kreide vermengt, um Eisen als Carbonat fortzuschaffen, und sodann mit Kalkmilch, um das Manganchlorid in Oxyd überzuführen. Dieses Oxyd wird, nach sorgfältigem Waschen, in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und der trockene Rückstand in Retorten auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher der Stickstoff als Untersalpetersäure und als Stickstoffoxyd (dieses natürlich in Berührung mit atmosphärischer Luft in Untersalpetersäure übergehend) entweicht, bei der aber das entstehende Manganhyperoxyd nicht zerstört wird. Die Untersalpetersäuredämpfe lässt man durch Manganoxydhydrat (erhalten in vorerwähnter Weise) absorbiren, calcinirt das gebildete Salz u. s. f. Auf diese Art kann der Regenerirungsprocess, selbstverständlich mit einem sehr kleinen Verluste von Untersalpetersäure, für irgend eine Zeitdauer fortgeführt werden. Beimengung von Kalk im Manganoxyd verursacht grössern Verlust von Untersal-

---

[1]) Diese Berichte VII, 1554.
[2]) Diese Berichte VII, 1027.

petersäure; dies zu vermeiden, nehme man zur Oxydation des Manganchlorids eben nur die aequivalente Menge von Kalk.

Kuhlmann behauptet, dass er mittelst dieses Verfahrens 88 pCt. regenerirtes Manganhyperoxyd erhalte, während Weldon's ungleich schönerer — weil einfacherer — Process nur etwa 70 pCt. liefere.

Ein anderer Vorschlag des Patentinhabers geht dahin, das Manganoxydhydrat auf grobe Kotzen oder Matten auszubreiten, die auf lose gehäuften Schlackenstücken liegen, und nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit calcinirt werden. Das Produkt dient dann als Manganmaterial im Bessemerprocess.

(Anmerkung des Berichterstatters: Es ist wohl kaum nothwendig anzudeuten, dass der letztere Vorschlag die Vortheilhaftigkeit des ersteren in sehr zweifelhaftem Lichte erscheinen lässt.)

## 854. Elise Galeer, Bienne, Schweiz. „Haarwaschflüssigkeit."

Datirt 10. März 1873.

Es wird Personen, die an die Möglichkeit einer künstlichen Beförderung des Haarwuchses glauben, interessiren zu erfahren, dass die folgende Mischung äusserst wirksam ist:

| | | |
|---|---|---|
| Destillirtes Wasser . . . . | 8 | Unzen, |
| Ammoniakflüssigkeit . . . | ½ | Unze, |
| Glycerin . . . . . | ½ | - |
| Wachholderbeerenspiritus . . | ½ | - |
| Rautenöl . . . . . | 10 | Tropfen, |
| Lavendelöl . . . . . | 10 | - |

## 868. W. Weldon, Merton bei London. „Chlorfabrikation."

Datirt 11. März 1873.

Es werden einige Verbesserungen in den Details des bekannten Weldon'schen Processes beschrieben. Zweck derselben ist, den Verlust an Salzsäure und Mangan zu vermindern.

1. Die Salzsäure in den Chlorgeneratoren wird mit solch einem Ueberschusse von Manganschlamm vermengt, dass gegen das Ende der Operation ein Theil derselben durch die Basen des Schlammes neutralisirt wird. Die Rückstände ergeben sich auf diese Weise nicht wie im bisher befolgten Verfahren sauer, sondern neutral, halten aber eine gewisse Menge von ungelöstem Manganhyperoxyd suspendirt. Dieser solide Theil wird absetzen gelassen, nachher wird die überstehende, klare Flüssigkeit abgezapft und nach der gegenwärtig befolgten Methode auf Manganhyperoxyd enthaltende Verbindungen verarbeitet. Den Absatz lässt man ansammeln, bis derselbe zur Neutralisation einer Destillirkufe hinreichend gross ist, worauf man ihn, wie im ursprünglichen Verfahren, mit so viel Salzsäure behandelt, dass das Hyperoxyd sich vollständig löst. Der hier sich ergebende Rückstand ist natürlich sauer; er wird mit Kalkstein oder Kreide neutralisirt, die klare Lösung wird abgezogen und der Niederschlag wird, nach sorgfältigem Auswaschen, fortgeworfen.

2. Das Waschen des beim Neutralisiren der Manganchloridlösungen sich bildenden Niederschlages wird mit einer Flüssigkeit, die wiederholt durch solchen Niederschlag percolirt hat und so reich an Manganchlorid geworden ist, begonnen; dann folgt Waschen mit Wässern, die nach und nach geringere Concentration haben, und erst zum Schluss wird reines Wasser genommen.

3. Enthalten die Destillirrückstände, trotz des überschüssig genommenen Manganschlammes, freie Säure, so neutralisirt man dieselbe in besondern Kufen, nicht in den regelmässigen Neutralisatoren, mit weiterem Manganschlamm oder mit Aetzkalk.

## 891. J. Jones, Great Lever, Engl. „Surrogat-Kohle."

Datirt 12. März 1873. P. P.

Dürfte für Liebhaber von Curiositäten interessant sein.

896. S. B. Darvin, Shrewsburry, Engl. „Darstellung von Leuchtgas."
Datirt 12. März 1873.

Der durch Vermengen von Kalk mit Cloakenflüssigkeit erhaltene schlammige Niederschlag wird getrocknet, pulverisirt und mit Petroleum vermengt auf Leuchtgas verarbeitet. Dem Retortenrückstand wird Ammonsulfat zugesetzt, und derselbe dann als Dünger benutzt.

924. E. A. L. Roberts, Titusville, Penns., V. St. „Gefahrloses Sprengmittel."
Datirt 14. März 1873.

Gleiche Gewichtstheile Ferrocyankalium und Zucker, fein pulverisirt, werden mit der zweifachen Menge chlorsauren Kali's, in 15 bis 25 pCt. Wasser gelöst, zu einem Teige angerührt. Diesen Teig kann man mittelst eines der bekannten Fulminate, oder auch einer kleinen Menge obiger Mischung ohne Wasser, explodiren machen. Gegen alle andern Agentien, Feuer, Stoss, Schlag, verbleibt die Composition passiv.

931. E. Bevan, Birkenhead, und T. Drew, Tramnere, Engl., „Papierbrei aus Holzfaser."
Datirt 14. März 1873. P. P.

Der üblichen, zum Erweichen der Faser dienenden Aetzalkalilösung wird Kochsalz — die vier- bis hundertfache Menge des Aetzalkali's — zugesetzt.

932. G. Hasseltine, London. (Für W. Dougherty, Philadelphia, V. St. „Behandlung von Gussstahl."
Datirt 14. März 1873.

Bekanntlich erleidet Gussstahl durch sogenanntes „Verbrennen" (oder „Anbrennen") bedeutenden Schaden, — es bilden sich in seiner Masse Risse und Hohlplätze, die auch nach sorgfältigem Hämmern oder Walzen sich fühlbar machen. — Patentinhaber will dem „Verbrennen" dadurch vorbeugen, dass er die flüssige Gussmasse in aus Eisenblech gemachte Formen (Blöcke, Stangen) giesst, und dass er dann den Stahl mit sammt der demselben anhaftenden Hülle in's Feuer bringt und, wenn die gehörige Temperatur erreicht worden ist, walzt oder hämmert. Die Eisenblechdecke wird schliesslich durch Hobel oder Feilen entfernt.

938. E. T. Hughes, London. (Für L. G. G. Daudenart und E. Verbert, Schaerbeek bei Brüssel.) „Darstellung von kohlensaurem Baryt."
Datirt 14. März 1873. P. P.

Eine Lösung von Chlorbarium wird in einem verschlossenen Gefäss mit kohlensaurer Magnesia agitirt unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure. Kohlensaurer Baryt fällt nieder, Chlormagnesium bleibt in Lösung. Die letztere Verbindung wird durch überhitzten Wasserdampf in Magnesiahydrat übergeführt und Salzsäure ergiebt sich als Nebenprodukt.

Die Methode ist gleichfalls zur Gewinnung von kohlensaurem Strontian brauchbar.

939. E. T. Hughes, London. (Für L. G. G. Daudenart und E. Verbert, Schaerbeek bei Brüssel.) „Behandlung der Wässer, die zum Waschen der Wolle gedient haben."
Datirt 14. März 1873. P. P.

Die Wässer werden mit Barytlösung vermischt, der erhaltene Niederschlag wird gesammelt, gepresst und mit heisser verdünnter Salzsäure zerlegt. Man schöpft das abgeschiedene Fett ab, verdampft die Flüssigkeit, und verarbeitet den Rückstand (Chlorbarium) zu kohlensaurem Baryt nach der in Pat. Spec. 938/1873 beschriebenen Methode.

Die Mutterlösung, aus welcher die Baryteeife entfernt worden ist, wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand – hauptsächlich aus Pottasche bestehend — wird calcinirt und wie üblich in raffinirtes kohlensaures Kali übergeführt.

### 1043. A. Newton, Plaskynaston, Engl. „Darstellung einer neuen Theerfarbe."

Datirt 20. März 1878. P. P.

Der bei der Reinigung roher Carbolsäure bleibende Rückstand (der unter der Bezeichnung „Tereben" bekannt ist) wird mit einem Gemisch von Oxal- und Schwefelsäure — je ein Theil beider Säuren auf zwei Theile Theermaterial — auf etwa 105° C. erhitzt und eine Woche lang auf dieser Temperatur erhalten. Die Masse wird nachher wiederholt gewaschen, wieder erhitzt, um alles Wasser fortzutreiben, und der Rückstand in Weingeist gelöst. Die Lösung ist eine in Färberei verwendbare braune Farbe.

Wird das Produkt der Einwirkung des Säuregemisches auf das „Tereben" nach dem Auswaschen mit Aetznatron erhitzt, so gewinnt man einen in Wasser löslichen carminrothen Lack.

### 1044. E. E. Plarse, London. „Darstellung von Glucose."

Datirt 20. März 1878.

Es handelt sich um die Ueberführung von Getreide, Reis u. s. w. in Glucose mittelst Säure, ohne das Material vorher in Mehl zu verwandeln. Die Saccharisation wird zu diesem Zwecke unter einem Druck von 10—12 Pfund auf den Quadratzoll bewerkstelligt.

### 1047. J. Baggs, London. „Kohlenoxyd für Heizzwecke."

Datirt 20. März 1878.

Kohlensäure, oder Gemenge von Gasen, in denen Kohlensäure vorherrscht, wird über auf Rothgluth erhitzten Coaks geleitet.

### 1055. P. Jensen, London. (Für E. J. Erichsen, Kopenhagen.) „Dungmittel."

Datirt 21. März 1878.

Superphosphate werden mit 5 bis 30 pCt. Wasserglas vermengt.

### 1106. A. M. Clark, London. (Für Professor Pasteur, Paris.) „Brauen und Präserviren von Bier."

Datirt 25. März 1878.

Das Durchleiten von Kohlensäure durch die Gährbottiche, während die Gährung im Gange ist, war Gegenstand eines früheren Patentes. In gegenwärtiger Specification wird die Bereitung einer von schädlichen Keimen (ferments de maladie) freien Hefe beschrieben. Gewöhnliche Bierhefe wird in eine wässrige Lösung von krystallisirtem Zucker gebracht und bis zur Beendigung der entstehenden Gährung in derselben gelassen. Man decantirt die fermentirte Flüssigkeit und übergiesst den Hefenrückstand mit einer frischen Zuckerlösung, entfernt die ausgegohrene Lösung u. s. w. Dieses Aufgiessen u. s. w. mag drei- bis viermal wiederholt werden. Man bringt dann frisch gekochte Würze (oder nach Oppert's Process präservirte Würze) in eine flache Porcellanschale, die unmittelbar vorher in kochendes Wasser getaucht worden war, setzt eine ganz kleine Menge der mit successiven Zuckerlösungen behandelten Hefe zu und bedeckt die Schale mit einer Glasplatte. In kurzer Zeit belebt sich die durch die Zuckerlösungen beinahe erschöpfte Hefe, und wenn man eine herausgenommene Probe derselben unter das Mikroskop bringt, so erscheint dieselbe ganz oder doch nahezu frei von den fadenförmigen Keimen; Behandeln dieser Hefe mit einer zweiten Portion kochender Würze sichert gänzliche Entfernung der Keime.

Um vollständige Gewissheit darüber zu erlangen, ob Würze mit so gereinigter Hefe in Gährung gesetzt, ein haltbares Bier liefere, wird etwas frisch gekochte Bier-

würze in einen kleinen mit zwei langen, dünnen Hälsen (deren einer nach abwärts gebogen ist) versehenen Glasballon gebracht, hierin aufgekocht und mit einem Pröbchen der gereinigten Hefe versetzt. Der Ballon wird dann unter Luftabschluss mehrere Wochen lang in einer Temperatur von etwa 21° bis 27° C. aufbewahrt. Erscheint nach dieser Zeit das Bier unter dem Mikroskop frei von schädlichen Pilzkeimen, so ist die Hefe eine gesunde.

Um die Gährung grösserer Mengen von Würze in einer Kohlensäureatmosphäre auszuführen, wird ein eigenthümlicher Bottich beschrieben.

### 1119. F. A. Woodcock, Chorlton-cum-Hardy, Engl. „Reinigung von Kautschuck."

Datirt 26. März 1873.

Das Material wird mit einem Lösemittel (Naphta, Schwefelkohlenstoff u. s. w.) in erhitzten, geschlossenen Gefäszen digerirt, und wenn zu einem halbflüssigen Brei reducirt, durch Siebe (durchlöcherte Böden eiserner Cylinder) gepresst. Die weitere Verarbeitung mittelst Walzen u. s. w. ist die übliche.

### 1121. C. Roberts, London. „Desinfectionsmittel."

Datirt 26. März 1873. P. P.

Zur Vertilgung von Pflanzen- und Thierparasiten wird mit Schwefligsäuregas imprägnirtes Schwefelpulver empfohlen.

### 1170. D. Bickford, New-York. (In Gemeinschaft mit Dr. Spooner, New-York, und der „Pyroxyline Manufacturing Company," Boston, V. St.) „Pyroxyline-Fabrikation."

Datirt 29. März 1873. P. P.

Das Specifische des Patentes ist die Verwendung von Flachs zur Darstellung von Pyroxylin. Die Fabrikationsmethode ist die gleiche wie für Baumwolle.

### 1215. R. Sim und A. Morgan, London. „Firniss."

Datirt 2. April 1873.

Man bereitet eine gesättigte Lösung von Petroleum in Alkohol (Eintritt von Trübung deutet Uebersättigung an) und trägt in diese Kaorigummi ein. Je nach Erforderniss werden 2½ bis 4 Pfund Gummi auf die Galone Lösungsmittel genommen.

### 1221. J. H. Johnson, London. (Für J. A. Holmes, Philadelphia, V. St. „Gussstahl-Fabrikation."

Datirt 2. April 1873.

Das grosse Desideratum in der Darstellung von Gussstahl, von Rissen und Höhlungen freie Blöcke zu erhalten, soll nach diesem Patente dadurch erlangt werden, dass man die Metallmasse in einem hohen Tiegel, dessen oberer Theil mit der Gussform versehen ist und der während der Operation hermetisch verschlossen wird, schmilzt, und dass man, wenn das Metall in Fluss gekommen ist, den Tiegel, ohne ihn zu öffnen, seitwärts niederbiegt, damit die geschmolzene Masse in die Form fliesse. Wenn Tiegel und Inhalt vollkommen kalt geworden, wird geöffnet.

### 1222. J. H. Johnson, London. (Für P. J. David und J. Fichet, Paris.) „Darstellung von Ozon für industrielle Zwecke."

Datirt 2. April 1873. P. P.

Atmosphärische Luft passirt durch Wasser, in welchem Stücke von Phosphor liegen. Eine eigenthümliche Vorrichtung wird dann beschrieben, in welcher das entstandene Ozon zur Anwendung kommt.

1274. A. W. Ellis, Woodford, Engl. „Behandlung ammoniakalischer Wässer."

Datirt 7. April 1878.

Die zu verarbeitende Flüssigkeit (Gaswasser u. s. w.) wird erhitzt; die frei werdenden flüchtigen Bestandtheile leitet man in verdünnte Schwefelsäure; was durch diese unabsorbirt hindurchgeht, durch einen langen Kühlwurm und sodann in eine alkalisch gemachte Eisensalzlösung. Die Schwefelsäure behält das Ammoniak, die letztgenannte Lösung das Cyan. Das Kühlen der mit Cyan gesättigten Dämpfe resp. das Condensiren des beigemengten Wasserdampfes, bevor dieselben in die Absorptionsgefässe gelangen, bildet die Eigenthümlichkeit des neuen Verfahrens.

1277. T. Fearn, Birmingham. „Verzinnen auf galvanischem Wege.

Datirt 7. April 1878.

Mehrere Vorschriften zur Bereitung eines Zinnbades werden gegeben; eine derselben ist:

| | | |
|---|---|---|
| Salpetersäure . . . . . | $8\frac{5}{8}$ | Pfund, |
| Zinn . . . . . | $4\frac{1}{8}$ | - |
| Aetzkali . . . . . | 30 | - |
| Pyrophosphorsaures Natron . | 30 | - |
| Cyankalium . . . . . | 30 | - |
| Wasser . . . . . | 100 | Gallonen. |

Man löst zuerst das Zinn in der Säure; versetzt die Lösung mit dem Aetzkali, vorher gelöst in 20 Gallonen Wasser; rührt um, bis der entstandene Niederschlag sich wieder löst; setzt das Cyankali, in 20 Gallonen Wasser gelöst, zu, und nachher das Natronsalz in 60 Gallonen Wasser. Das Bad ist während der Operation auf einer Temperatur von etwa 20° C. zu erhalten.

1285. A. W. Ellis, Woodford, Engl. „Behandlung der Rückstände der Destillation von Ammoniak aus Gaswässern."

Datirt 8. April 1878.

Der nach dem Austreiben des Ammoniaks bleibende Rückstand wird mit einem Eisensalz und Aetzalkali vermengt, um das Cyan zu verwerthen.

1302. H. Larkin, Theydon Gernon, und W. White, Hampstead bei London „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 8. April 1878.

Verbesserungen in den Details des von L. & W. unter 2964/1872 patentirten Verfahrens.

1311. F. B. Houghton, London. „Papierbrei aus Stroh, Espartogras, Flachs."

Datirt 9. April 1878.

Die Materialien werden der Wirkung einer 2° bis 4° B. starken Aetzalkalilösung unter überhitztem, hochgespannten Wasserdampfe ausgesetzt.

1331. A. M. Clark, London. (Für E. Digeon und G. Goldschmith, Paris.) „Gelber Farbstoff."

Datirt 10. April 1878. P. P.

Der neue Farbstoff ist der wässrige Auszug der Wurzel von Asphodel, einer Pflanze der Ordnung Liliaceae.

1344. W. Morris, London. „Wasserdichte Composition."

Datirt 12. April 1878.

Die Composition besteht hauptsächlich aus Lösungen von Thonerde-, Blei- und Zinksalzen und Gelatine; die Bereitungsweise ist unnöthig complicirt.

1370. A. M. Clark, London. (Für Debrieu, Pernoud & Comp., Lyons, Frankr.) „Präservation von pflanzlichen Nahrungsstoffen."

Datirt 16. April 1873.

Die zu präservirenden Substanzen, Früchte, Gemüse u. s. w. werden, mehr oder weniger klein geschnitten, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1397. T. J. Smith, London. (Für P. E. Martin, Sireuil, Frankr.) „Eisen und Stahlfabrikation."

Datirt 17. April 1873.

Das gepulverte und gesiebte Erz wird, gemengt mit 10 bis 25 per Cent Holzkohle und einem der Gangart entsprechenden Flussmittel, in einer vertikalen Retorte, die durch die Abstreichflamme eines Puddelheerdes erhitzt wird, geröstet. Das reducirte Metall gelangt dann auf den Puddelheerd, wo es zu Klumpen geballt wird.

1414. W. H. Footh sen. und W. H. Footh jun., London. „Feuerfester Thon."

Datirt 18. April 1873.

Patentinhaber fabriciren Ziegel u. s. w. aus Sand und guter, reiner Thonerde in Verhältnissen von 80 bis 90 Th. Kieselsäure auf 20 bis 10 Th. Thonerde, oder in zwischen diesen Grenzen liegender Proportion.

1434. W. A. Lyttle, Hammersmith bei London. „Präservirung von Holz."

Datirt 21. April 1873.

Die als Träger von Telegraphendrähten, Eisenbahnsignalen und dergl. dienenden Holzstämme werden längere Zeit in Theeröl, dem etwas Schwefel zugesetzt worden ist, gekocht und bis zum Erkalten darin gelassen. Nach dieser Präparation überlegt man die Aussenseiten mit starkem, mittelst Theer wasserdicht gemachtem Papier.

1446. J. E. Tavenet, Paris. „Substitut für Leinöl."

Datirt 21. April 1873. P. P.

Die folgende Composition soll zur Annahme von Anstrichfarben für Ziegel, Stein und Gyps besondere Vortheile vor Leinöl haben:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser . . . | 100 | Gewichstheile, |
| Pottasche . . | 4 | - |
| Soda . . . . | 6 | - |
| Colophonium . | 2 | - |
| Oelsäure . . | 10 | - |

Man löst die beiden Salze in Wasser, setzt die zwei letztgenannten Bestandtheile zu und kocht.

1469. F. W. Colls, Erith, Engl. „Säurefreies Schmieröl."

Datirt 28. April 1873.

Harzöl wird unter Einleiten von Dampf mit Aetzkalk theilweise verseift. Man lässt erkalten, absetzen und entfernt das Wasser von der halbflüssigen Harzseife.

1471. J. Bagge, London. „Darstellung von Wasserstoff."

Datirt 28. April 1873.

Ueberhitzter Wasserdampf wird gleichzeitig mit Kohlenoxydgas über rothglühendes Eisen geleitet. Das entstehende Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure lässt man, nach vorangehendem Abkühlen, durch Schichten von Sodakrystallen passiren; die Kohlensäure wird hier absorbirt und der durchgehende Wasserstoff wird in Reservoiren gesammelt.

Der Process ist continuirlich, da das Kohlenoxyd das in der Zersetzung des Wasserdampfes sich bildende Eisenoxyd reducirt.

Die Absorption der Kohlensäure mag auch durch Einleiten des Gasgemenges in Wasser unter Druck bewerkstelligt werden.

## 1486. P. Gray, London. „Papierbrei direct aus Pflanzenfaser."

Datirt 24. April 1878. P. P.

Das zerkleinerte Holz u. s. w. wird 24 bis 48 Stunden lang in einer Aetzkalklösung, die ein Viertel Pfund Kalk auf eine Gallone Wasser enthält, weichen gelassen und nachher in einer sehr verdünnten Aetzkalk- oder Bleichkalklösung 5 bis 8 Stunden lang gekocht. Das Material ist nach dieser Vorbereitung zur weiteren Verarbeitung fertig.

## 1489. J. H. Johnson, London. (Für E. Croissant und L. M. F. Bretonnière, Paris.) „Neue Farbstoffe."

Datirt 24. April 1878.

Beinahe jeder organische Körper kann als Grundmaterial für gewisse Farben verwandt werden. Die Specification führt als solche Stoffe an Sägemehl, Humus, vegetabilische Abfälle, Moos, Kleie, Gluten, Stärke, Papier- und Gespinnstkehricht, Tannin, Gerbsäure, Gelatine, Fibrin, Albumin, Blut, Haare, Federn, Stallmist, Harz- und Gummiarten, und schliesslich die Farbhölzer. Diese Materialien werden bei Temperaturen, die zwischen 100° und 350° C. liegen, der Einwirkung alkalischer Sulfide und Polysulfide in wässeriger Lösung ausgesetzt. Die erhaltenen Farben sind Grau, Braun, Gelb, Dunkelviolett und Schwarz in allen möglichen Nuancen. In der Regel giebt Erhöhung der Temperatur und vermehrte Concentrirtheit des Schwefelalkalis eine dunklere, oft an Schwarz grenzende Nuance.

Es werden bloss zwei Fälle mit Einzelnheiten der Darstellung angegeben. Kocht man 3 Grm. Soccotrin Aloë in 10 CC. Aetznatronlösung von 40 B., der 10 CC. Wasser zugesetzt worden war, und trägt man in die kochende Mischung 3 Grm. Schwefelblumen ein, so wird die Flüssigkeit unmittelbar grünlich-schwarz. Baumwollfäden hierin gefärbt, die Farbe mittelst Kalibichromat fixirt, und in kochender Sodalösung ausgeschwenkt, zeigen ein schönes Violett-Grau. Wird die grünlich-schwarze Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehr oder weniger erhitzt, so ergeben sich violette und braune Farbtöne.

Um Eichenhumus in Farbstoff zu überführen, mengt man 20 Grm. desselben mit 20 CC. Normalnatronsulfid und trocknet die Mischung in einem Ofen bei 210° C. ein. Das Normalnatronsulfid stellt man durch Kochen von 30 Grm. Schwefelblumen in 70 CC. Aetznatronlösung von 40° B. und nachherigem Verdünnen mit 65 CC. Wasser dar.

## 1500. L. Thiercelin, Paris. „Gewinnung von Jod."

Datirt 25. April 1878.

Um das in einigen natürlichen Phosphaten, namentlich in Apatit vorkommende Jod nutzbar zu machen, wird die Zersetzung dieser Phosphate mittelst Schwefelsäure (behufs Ueberführung in Superphosphate) in geschlossenen Gefässen vorgenommen und die frei werdenden jodhaltigen Dämpfe werden in Lösungen von Aetzalkali geleitet.

## 1509. General Scott, Ealing bei London. „Desinfectionsmittel."

Datirt 25. April 1878.

Cloakenflüssigkeit wird mit Kalk versetzt, der erhaltene schlammige Niederschlag getrocknet und bis zur Zerstörung der organischen Theile, nicht aber bis zu vollständiger Verkohlung derselben, calcinirt. Das entweichende Ammoniak wird wie üblich fixirt. Das theerhaltige Produkt der Calcinirung dient pulverisirt als Desinfectionsmittel für Abtritte u. s. w. Das resultirende Gemenge von Excrementen und diesem Pulver kann wieder calcinirt und so von neuem als Desinfectionspulver oder aber direct als Düngmittel verwandt werden.

1557. A. M. Clark, London. (Für J. Marble, Worcester, Massach., V. St.) „Bereitung eines Indigobades."

Datirt 29. April 1873.

| | |
|---|---|
| Indigo | 1 Gewichtstheil, |
| Aetzkalk | 2 Gewichtstheile, |
| Soda | 2½ - |
| Zinnsalz | ½ Gewichtstheil, |
| Wasser | beliebig. |

Zinnsalz wird in Wasser gelöst, so lange mit Sodalösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man mengt dann Aetzkalk mit Sodalösung, decantirt die klare Lösung, trägt in diese erst den Zinnsalzniederschlag und dann den Indigo ein, erwärmt auf 70° C. und verdünnt diese Flüssigkeit auf die gewünschte Consistenz. Man färbt bei etwa 50° C.

1570. A. V. Newton, London. (Für A. Nobel, Paris.) „Sprengmittel."

Datirt 30. April 1873.

| | | |
|---|---|---|
| Natronsalpeter . . . | 69 | Gewichtstheile. |
| Paraffin oder Naphtalin | 7 | - |
| Kohlenstaub . . . . | 7 | - |
| Nitroglycerin . . . . | 20 | - |

Das Specifische ist der Zusatz von Paraffin oder Naphtalin, wodurch das Gemenge minder hygroskopisch wird.

1574. A. Browne, London. (Für die Schmelzhütten und Schmiede-Gesellschaft Terre Noire La Voulte und Besseges, Frankreich.) „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 1. Mai 1873.

Zerkleinerte Eisen- und Stahlabfälle werden mit fein gepulvertem Quarz und Mangan-, Wolfram- und Titanerzen innig gemengt. Das Gemenge wird mit angesäuertem Wasser oder einer ammoniakalischen Lösung befeuchtet und in schmiede- oder gusseisernen Formen grossem Drucke ausgesetzt. Die so erhaltenen Blöcke bricht man in kleinere Stücke und unterwirft diese in einem besonders feuerfesten Hohofen der Schmelzhitze. Das resultirende Metall enthält Mangan-, Wolfram- und Titansilicide.

1672. J. F. W. Hodges, Belfast, Irland. „Bleichen von Faserstoffen, insbesondere der Jute."

Datirt 9. Mai 1873.

Man legt das Material in eine schwache Lösung eines kohlensauren Alkalis, bis es durch und durch getränkt ist, worauf man das Bad zum Kochen erhitzt. Man wäscht aus und sieht das warme Gespinnst (die Beobachtung dieses Punktes ist von Wichtigkeit) durch eine Lösung von Natron- und Magnesiahypochlorit, setzt der Luft aus, vermeidet Druck während dieser Operation und wiederholt Passiren durch die Hypochloritlösung und Aussetzen an die Luft, bis die gewünschte Bleiche erreicht worden. Man wäscht abermals aus und weicht ganz kurze Zeit lang in dünner Salzsäurelösung, wäscht aus und trocknet rasch.

Dies ist die Hauptmethode, die in gewissen Fällen modificirt wird.

1689. C. Caspers, Newcastle-on-Tyne, Engl. „Anthracen-Raffination."

Datirt 9. Mai 1873.

Das Rohanthracen wird durch Pressen so weit als möglich von seinen öligen Beimengungen befreit, dann mit etwa seinem eigenen Gewichte Paraffinöl bei 12° bis 15° C. vermengt; der grösste Theil der Beimengungen, wie Naphtalin, Phenol,

Cresol u. s. w. geht in Lösung, während das Anthracen als Schlamm zu Boden sinkt. Man zieht die Lösung ab, wäscht den Bodensatz mehreremal mit einem leichten Paraffinöl (stets bei 15° C. oder einer niedrigeren Temperatur) und zuletzt mit Methylalkohol, presst den sorgfältig gewaschenen Rückstand und erhitzt ihn schliesslich auf 100° C., um ihn vollständig zu trocknen. Das resultirende, trockene Produkt enthält 85 bis 90 per Cent bei 190° C. schmelzendes Anthracen.

Eine weitere Reinigung dieses Anthracens wird durch Schmelzen und Erhitzen desselben bis auf 205° C. zu Wege gebracht; das Produkt ist eine dunkel grüne, krystallinische Masse, die 95 bis 97 per Cent Anthracen enthält.

Sublimirt man schliesslich dieses zweite Produkt, so wird reines Anthracen in kleinen, weissen oder lichtgelben Schuppen erhalten.

Enthält das Rohanthracen bei höheren Graden schmelzende Beimengungen, wie Chrysen, Pyren u. s. w., so werden die Paraffinölwaschungen bei solcher Temperatur vorgenommen, dass das Anthracen in Lösung geht, während Chrysen u. s. w. zurückbleiben; Abkühlen der abgezapften Lösung auf 15° C. bringt das Anthracen zum Ausscheiden, und die fernere Verarbeitung ist dann wie oben erwähnt.

## 1725. C. Wigg, Liverpool. „Chlorfabrikation."

Datirt 12. Mai 1873. P. P.

Gemenge von Salzsäuregas und atmosphärischer Luft werden durch Kammern, die mit Bimssteinstücken gefüllt und auf etwa 800° C. erhitzt sind, geleitet.

## 1736. A. Parkes, Gravelly Hill bei Birmingham. „Kupfer-Mangan-Legirung."

Datirt 18. Mai 1873.

Man mengt 150 bis 200 Pfund Mangan mit 100 Pfund Kupferoxyd und 150 Pfund bester Anthracitkohle — alle drei in fein gepulvertem Zustande — und erhitzt das Gemenge in geschlossenen Tiegeln sechs bis zehn Stunden lang auf Hellrothgluth, die gegen das Ende auf Weissgluth gesteigert wird Die Charge, die im Tiegel abkühlen gelassen wird, erscheint als leicht zerreibbare Masse, in welcher die Legirung in kleinen Kügelchen vertheilt ist; man sammelt diese mittelst Sieben und Waschen.

Das Specifische der Methode ist, das Erhitzen nicht so weit zu führen, dass der Tiegelinhalt zu einem Klumpen zusammenschmelze; erlaubte man dies, so erhielte man eine nicht homogene Legirung, und gleichzeitig würden die Tiegel Schaden leiden.

Eine ausgezeichnet weisse Legirung wird aus 75 Kupfer und 25 Mangan erhalten. Für Münzen wird eine aus 65 Kupfer, 25 Mangan und 10 Zink, oder aus 65 Kupfer, 15 bis 20 Mangan, 10 bis 15 Zink und 5 bis 10 Nickel bestehende Legirung empfohlen.

## 1786. A. E. Flitcher, Liverpool. „Directe Darstellung von Soda aus Kochsalz."

Datirt 16. Mai 1873. P. P.

Der erste Theil des Verfahrens ist der von Hargreaves und Robinson angegebene Process der Ueberführung von Kochsalz in Glaubersalz durch Behandeln mit einem Gemenge von Schwefligsäure, Wasserdampf und Luft. Der zweite Theil ist das Verwandeln des Glaubersalzes in Sulfid durch Einwirkung von Wasserstoff und gasförmigen Kohlehydraten (erhalten durch unvollständige Verbrennung von Kohle). Die Schlussoperation ist das Durchleiten von Kohlensäure durch die Masse des Schwefelnatriums. Der hierbei frei werdende Schwefelwasserstoff wird in Pyritöfen unter Luftzutritt verbrannt und das resultirende Gemenge von Schwefligsäure und Wasserdampf über Kochsalz geleitet u. s. f. Das Kochsalz verbleibt bis zu seiner Umwandlung in Soda in einem und demselben Heizschachte.

1816. G. H. Forbes, Brougeton, Grafschaft Northampton, Engl. „Substitut für Aetzkalk."

Datirt 19. Mai 1878.

Kalk, der zur Reinigung von Leuchtgas gedient hat, wird mit Kohle vermengt gebrannt und, an Stelle von gewöhnlichem Kalk, als Zusatz zu Mörtel, Cement u. s. w. benützt.

1859. W. R. Lake, London. (Für E. Kavanagh, Peabody, Massach., V. St.) „Trocknen des Leuchtgases."

Datirt 22. Mai 1878. P. P.

Das Gas wird durch einen Kasten, der mit in Glycerin getauchten Schwämmen gefüllt ist, geleitet.

1894. W. H. Spencer, New-York. „Leuchtgasfabrikation."

Datirt 26. Mai 1878.

Kohlenwasserstofföle werden unter Zuleitung von überhitztem Wasserdampf bei hohen Temperaturgraden zersetzt.

1986. H. P. Scott, South Shields, Engl. „Rostschutz-Anstrich."

Datirt 3. Juni 1878. P. P.

| | | |
|---|---|---|
| Kohlentheer . . . | 6 | Gallonen, |
| Schwarzer Firniss . | 8 | - |
| Holztheeröl . . . | 2 | - |
| Japanesischer Leim | 1 | - |
| Mennig . . . . | 28 | Pfund, |
| Portland Cement . | 14 | - |
| Arsenik . . . . | 14 | - |

2022. W. H. Sterling, San Francisco, V. St. „Rostschutzfirniss für Eisen."

Datirt 6. Juni 1878.

Das zu behandelnde Eisen wird in Paraffinöl, dem Copalharz zugesetzt worden ist, unter vermehrtem Drucke erhitzt. Das eiserne, innen verzinnte, hermetisch verschliessbare Gefäss wird mit überhitztem Wasserdampfe geheizt.

2064. G. Haseltine, London. (Für G. E. Harding, New-York). „Directe Darstellung von Eisen und Stahl."

Datirt 11. Juni 1878.

Gegenstand der Specification ist ein zur Bereitung von Eisen und Stahl unmittelbar aus den Erzen geeigneter Ofen, der ohne Abbildungen nicht wohl beschrieben werden kann.

2071. J. Leigh, Manchester. „Behandlung der Cloakenwässer."

Datirt 11. Juni 1878.

Die Wässer werden in Kufen mit Alaun, oder schwefelsaurer Thonerde, oder Chlormagnesium und nachher mit kieselsaurem Natron versetzt. Enthält die vom entstandenen Niederschlage getrennte Flüssigkeit noch etwas eiweissartige Körper, so fügt man derselben ein wenig Tannin zu.

2102. D. G. Fitz-Gerald und B. C. Molloy, London. „Darstellung von Chromsäure und chromsaurem Baryt."

Datirt 18. Juni 1878.

Lösung von commerciellem Kalibichromat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit der entsprechenden Menge schwefelsaurer Thonerde versetzt. Die Lösung wird

eingedickt und dann abkühlen gelassen; es krystallisirt Kalialaun aus und Chromsäure bleibt in Lösung. Man dampft die Chromsäure enthaltende Lösung auf einen dicken Syrup ein und fällt mittelst concentrirter Schwefelsäure die Chromsäure in Krystallen aus.

Einem anderen Verfahren zufolge kocht man ein Gemisch von gleichen Aequivalenten Kalibichromat, Chlorbarium — beide in wässeriger Lösung — und kohlensaurem Baryt bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit; es scheidet sich fester chromsaurer Baryt aus und Chlorkalium bleibt in Lösung.

## 2126. B. J. B. Mills, London. (Für D. M. Lamb, Strathroy, Grafschaft Middlesex, Canada.) „Substitut für Kautschuk."

Datirt 17. Juni 1873.

Es wird vorgeschlagen, den Saft der Pflanzen der Asclupiás-Familie wie Kautschuk zu verarbeiten, zu vulkanisiren u. s. w.

## 2132. R. A. Ray, Brigg, Grafschaft Lincoln, Engl. „Beseitigung von Kesselstein."

Datirt 17. Juni 1873.

Eine Lösung von

| | |
|---|---|
| Hudson's Seifenextract[1]) | 1 Pfund, |
| Graphit . . . . . | ½ „ |
| Borax . . . . . | 1 Unze. |

in Wasser — 1 Pfund der Mischung auf 1 Gallone kalten Wassers — soll sich zur Entfernung von Kesselstein sehr brauchbar erweisen.

## 2151. A. Parkes, Gravelly Hill bei Birmingham. „Legirungen."

Datirt 19. Juni 1873.

Das unter 1736/1873 patentirte Verfahren zur Darstellung einer Kupfer-Mangan-Legirung wird auch zur Bereitung von Legirungen von Eisen, Kupfer, Nickel mit Mangan, Chrom, Wolfram und Titan vorgeschlagen. Gleichzeitig wird angerathen, das Erhitzen in verticalen Schachtöfen und nicht in Tiegeln vorzunehmen.

## 2156. Dr. C. Brown, Albemarle, Virg., V. St.) „Präservirung von Holz."

Datirt 20. Juni 1873. P. P.

Das zu behandelnde Holz, Eisenbahnschwellen und dergl. wird in einen eisernen Cylinder gebracht und aus diesem dann die Luft wiederholt ausgepumpt. Mit diesem Cylinder steht ein zweiter, mit einem aus Kreide und Wasser angemachten Brei gefüllt, in Verbindung; während der erste Cylinder ausgepumpt wird, ist der zweite abgesperrt, aber der Sperrhahn wird geöffnet, sobald im ersten Cylinder ein Vacuum geschaffen worden ist. Man kann auf diese Weise die Poren des Holzes mit fein geschlämmter Kreide ausfüllen.

## 2236. A. R. Arrott, St. Helen's bei Liverpool. „Darstellung von Aetznatron."

Datirt 27. Juni 1873.

Kochsalz wird mit Eisenphosphat unter Einleiten von Dampf in geschlossenen Oefen auf starke Rothgluth erhitzt. Die entweichende Salzsäure wird in üblicher Weise gesammelt; der aus phosphorsaurem Natron und Eisenoxyd bestehende Rückstand wird ausgelaugt und aus der decantirten, klaren Lauge Aetznatron mittelst Kalk abgeschieden.

Das Eisenoxyd wird in Salzsäure gelöst, und in die Lösung trägt man als Neben-

---

[1]) Ein hier zu Lande verbreitetes Waschpulver, wahrscheinlich zum grössten Theile aus Soda bestehend. D. B.

produkt erhaltenen, phosphorsauren Kalk ein, wodurch wieder Eisenphosphat gewonnen wird.

**2302. W. R. Lake, London. (Für H. T. Brownell, Hartford, Connect., V. St.) „Ueberziehen mit Nickel."**

Datirt 2. Juli 1878.

Um das Abschälen des auf Eisen, Stahl u. s. w. elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelüberzuges zu verhüten, wird vorgeschlagen, die aus dem Nickelbade kommenden Gegenstände abzutrocknen und im Oelbade auf 250° bis 270° C. zu erhitzen. So behandelte nickellisirte Platten, Stangen u. s. w. können gebogen und gedehnt werden, ohne Risse und Sprünge zu erleiden.

**2335. A. Browne, London. (Für die Schmelzhütten- und Schmiede-Gesellschaft Terre Noire La Voulte und Bessèges, Frankreich.) „Wolfram-Titan-Mangan-Eisen."**

Datirt 5. Juli 1878.

Für das in einem früheren Patente reclamirte Verfahren zur Gewinnung obiger Metall-Legirung (Pat. Spec. 1574/1878) wird hier ein geeigneter Schmelzofen beschrieben.

**2353. G. Haseltine, London. (Für J. Davis und J. Armstrong, Pittston, Penns. V. St.) „Gerben von Häuten."**

Datirt 8. Juli 1878.

Nachdem die Häute in üblicher Weise enthaart worden sind, legt man sie 24 Stunden lang in ein aus

| | | |
|---|---|---|
| Schwefelsäure | . . . | 30 Pfund, |
| Kochsalz | . . . . . | 72 - |
| Alaun | . . . . . | 6 - |
| Wasser | . . . . . | 20 Fässer |

bestehendes Bad, bevor man an die eigentliche Gerboperation geht.

Zweck des Behandelns der Häute mit obiger Mischung ist, dieselben reiner, weisser und weicher zu machen.

**2407. E. Meldrum, Dechmont, Schottl. „Destillation von bituminösem Schiefer."**

Datirt 12. Juli 1878.

Die Destillation wird in Schachtöfen ohne Vermittelung von Retorten ausgeführt. Der Ofen ist zu einem Drittel seiner Höhe mit rothglühenden Coaks — den Rückständen des seiner flüchtigen Bestandtheile beraubten Schiefers — gefüllt; auf diesen liegt das zu destillirende Material, das ein zweites Drittel des Schachtofens einnimmt, und das oberste Drittel dient als Reservoir des zu destillirenden bituminösen Schiefers, der hier vorgewärmt und durch Fallthüren in den mittleren Theil des Ofens eingeführt wird. Einen Theil des in der Destillation freiwerdenden Gases leitet man in die rothglühenden Rückstände, etwa anderthalb bis zwei Fuss oberhalb der Windlöcher, um solchen Sauerstoff der Luft, der die rothglühende Schichte durchpassirt hat, zu verzehren. Die entbundenen Gase und Dämpfe passiren Reinigungskammern, Condensationsröhren u. s. w. in üblicher Weise.

**2411. J. C. Mewburn, London. (Für A. Hatzfeld, Nancy, Frankr.) „Präservirung von Holz."**

Datirt 12. Juli 1878.

Das Holz wird erst in Gallapfelabsud und nachher in Eisenvitriollösung gekocht.

2449. W. Weldon, Merton bei London. „Behandlung von verdünntem Chlor."

Datirt 16. Juli 1878.

Verbesserungen im mechanischen Theile des früher patentirten Processes.

2454. F. Jacobsen, London. „Behandlung von Cloakenwässern."

Datirt 16. Juli 1878.

Die in der Papierbereitung benutzt gewesene Aetznatronlauge wird, nachdem dieselbe dem Natronwiedergewinnungsprocesse unterworfen worden, auf Syrupdicke eingedampft, und die so erhaltene, breiige Masse verwendet man zum Klären von Cloakenwässern.

2482. D. C. Knab, St. Denis bei Paris. „Gasfabrikation."

Datirt 19. Juli 1878.

Der zu destillirenden Kohle wird eine nach Umständen wechselnde Menge Aetzkalk zugesetzt. Das Ergebniss der Destillation in diesem Falle ist die Ueberführung allen Stickstoffs der Kohle unmittelbar in Ammoniak, und hiermit verbundene Vermehrung in der Ausbeute von Leuchtgas.

2487. J. H. Johnson, London. (Für V. H. E. Gallet, Paris.) „Gussstahlfabrikation."

Datirt 19. Juli 1878.

Ein ausgezeichneter Werkzeugstahl soll durch Schmelzen von Roheisen mit ungefähr 5 pCt. der folgenden Composition erhalten werden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Reine Thonerde | 0.5 | bis | 1 | Gewichtstheil, |
| Lehm | 12 | - | 20 | - |
| Holzkohle und Schornsteinruss | 50 | | | |
| Kohlensaurer Kalk | 38 | - | 42 | - |
| Pottasche | 18 | - | 30 | - |
| Soda | 2 | | | |
| Aetzkali | 0.5 | - | 1 | - |
| Braunstein | 4 | | | |
| Harz | 4 | - | 5 | - |
| Kochsalz | 1 | | | |
| Salmiak | 0.5 | - | 1 | - |
| Borax | 0.5 | - | 1 | - |

2532. W. Withe, Hampstreed bei London. „Behandlung von Cloakenwässern."

Datirt 24. Juli 1878.

Chlorkalium enthaltende Fabriks-Abzugwässer werden den Cloakenwässern behufs Präcipitation der Eiweisskörper zugesetzt. Ueberschuss von Chlorcalcium wird durch Eisenvitriol entfernt.

2534. J. Robry, Manchester. „Behandlung von Cloakenwässern."

Datirt 25. Juli 1878.

Fein zerriebener Torf wird mit Wasser zu einem Brei gemacht und dieser der zu klärenden Flüssigkeit zugemischt, — 75 bis 150 Grains auf die Gallonen Cloakenwasser. Nach einigem Umrühren setzt man Eisenchloridlösung zu und lässt dann in Kufen absitzen.

2574. F. J. King, London. „Trennung von Eisen- und Kupfererzen."

Datirt 29. Juli 1878.

Die zerkleinerten Erze werden unter Luftausschluss geröstet und passiren über hölzerne Trommeln, deren cylindrische Fläche mit von einander abstehenden magne-

tisirten Eisenplatten eingelegt ist. Die Kupfererze fallen fort, das magnetische Eisenoxyd wird zurückgehalten. Sobald die Platten hinlänglich mit Oxyd chargirt sind, stellt man die Zufuhr von gemengten Erzen ein und unterbricht den Stromkreis (durch welchen die Platten magnetisirt werden). Man sammelt das Eisenoxyd und beginnt die Operation mit der Trommel wie oben.

**2662. Rawson, Sillar, Slater und Wilson, London. „Behandlung der Cloakenwässer."**

Datirt 8. August 1873.

Man leitet Salzsäure-, Schwefligsäure-, Kohlensäure- oder Chlorgas durch die in Kufen angesammelte Flüssigkeit, unterwirft selbe nachher irgend einem Präcipitationsprocesse, lässt absitzen u. s. w.

**2685. A. G. Vernon Harcourt, Oxford und F. W. Fison, Ilkley, England. „Reinigung von Leuchtgas."**

Datirt 18. August 1873.

Man lässt das Gas über Eisenoxydhydrat und schwefelsaures Eisenoxyd streichen, das erstere Material zerlegt den Schwefelwasserstoff, das letztere bindet das Ammoniak.

**2729. J. W. Freestone, London und J. Humphris, Little Ilford bei London. „Gewinnung des Schwefels aus Eisenoxyd von Gaswerken."**

Datirt 18. August 1873.

Das zur Reinigung von Leuchtgas benutzt gewesene Eisenoxyd wird mit heissem Schwefelkohlenstoff behandelt um den Schwefel abzuscheiden.

**2761. G. Haseltine, London. (Für R. Sloyd, New Orleans, Louis., V. St.) „Terpentinharzöl."**

Datirt 20. August 1873.

Das Harz wird bei sehr niedriger Temperatur destillirt, wodurch ein Destillat erhalten wird, das alle Lösemittel für Harz, Gummi u. s. w. an Lösefähigkeit übertreffen soll.

[Es wird weder die Temperatur, bei welcher die Destillation vorgenommen wird, noch auch etwas Näheres über die Natur des Destillates angegeben.]

**2775. H. W. Hauberg, London. „Wiedergewinnung des Zinnes von Weissblechabfällen."**

Datirt 21. August 1873.

Man setzt die Abfälle, Späne und dergleichen in geschlossenen Gefässen der Einwirkung von Quecksilberdämpfen aus.

**2790. W. Crookes F. R. S., London. „Düngmittel."**

Datirt 28. August 1873.

Die Specification schliesst die Verwendung aller bekannten Pflanzen- und Thierabfälle ein. Man bereitet eine alkalische Lösung von einigen derselben, eine saure Lösung von andere, und mengt die beiden Lösungen in rechtem Neutralisationsverhältnisse. Trocknen und Pulverisiren schliessen die Operation.

**2838. C. D. Abel, London. (Für H. de Groussillier und G. Siemens, Berlin.) „Fabrikation von Soda und Pottasche."**

Datirt 28. August 1873.

Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass die Carbonate von Natron und Kali in Alkohol unlöslich, die Chloride derselben und Salmiak und Ammoncarbonat aber darin löslich sind. Vermischt man somit Lösungen der ersten zwei Chloride mit

Ammoncarbonat, so bilden sich Natron und Pottasche, die aus der Lösung fallen, und Salmiak, der in Lösung bleibt. Die Abscheidung dieses letzteren und seine Ueberführung in Carbonat sind bekannte Processe. Die so dargestellten Carbonate der fixen Alkalien sind wasserfrei und nahezu chemisch rein.

---

## 53. A. Henninger, aus Paris, 10. Februar 1875.

### Akademie, Sitzung vom 25. Januar.

Hr. E. Peligot hat die Salze des Zuckerrübensaftes von neuem untersucht und erwähnt besonders neben den bekannten Salzen Trikaliumphosphat und Ammonium-Magnesiumphosphat; die Asche des aufgekochten (zur Austreibung der Kohlensäure und Ausfällung geringer Mengen dadurch gelöster Kalksalze), filtrirten und eingedampften Saftes enthält mehr als 30 pCt. Trikaliumphosphat und bis zu 15 pCt. Dimagnesiumpyrophosphat.

Ein grosser Theil der Phosphorsäure des Rübensaftes findet sich selbst in der raffinirten Potasche wieder, und letztere kann bis zu 4 pCt. Kaliumphosphat enthalten. Solche Potasche ist zur Krystallfabrikation vollkommen untauglich, denn sie giebt ein trübes, milchiges Glas.

Hr. P. Schützenberger macht der Akademie eine erste Mittheilung über die Spaltungsprodukte des Albumins; ich habe darüber schon berichtet (diese Berichte VII, S. 1646) und werde Gelegenheit haben auf einige neue Punkte weiter unten zurückzukommen. Hr. A. Renard hat die Oxydationsprodukte des Methylalkohols durch elektrolytischen Sauerstoff studirt; am positivem Pole entwickelt sich eine geringe Menge eines Gases, welches Kohlensäure, Kohlenoxyd und wahrscheinlich etwas Methyloxyd enthält. In der Flüssigkeit wurde Methylal, Ameisensäuremethyläther, Essigsäuremethyläther und Methylschwefelsäure aufgefunden. Die Bildung der Essigsäure kann man wohl durch Verbindung des Methylalkohols mit Kohlenoxyd im Entstehungszustande erklären.

Die HH. A. Riche und Ch. Bardy haben vergleichende Bestimmungen über die chemische Lichtstärke einer Reihe von Flammen gemacht und stellten folgende Reihe auf, in der die nachfolgende Flamme immer chemisch-lichtstärker ist als die vorhergehende.

| | Relative chemische Wirksamkeit. |
|---|---|
| Drumond'sches Licht . . . . . | 3 |
| Zink in Sauerstoff brennend . . . . . | 4 |
| Magnesiumlampe . . . . . | 5 |
| Flamme von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf . | 6 |
| Stickoxydstrom auf in einer Schale brennenden $CS^2$ geleitet | 6—7 |
| Sauerstoffstrom - - - - - - - - | 7 |
| Sauerstoffstrom - - - - - Schwefel - | 8. |

Das Licht des in Sauerstoff brennenden Schwefels zeichnet sich also durch eine ganz bedeutende chemische Wirksamkeit aus und kann in der Photographie ganz vortreffliche Verwendung finden.

Hr. Schlösing beschreibt heute den Apparat, den er zur Absorption und Bestimmung des Ammoniaks der Atmosphäre anwendet, und der ihm gestattet in einigen Stunden das in 30000 Litern enthaltene Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure zu condensiren; die Absorption ist natürlich nicht ganz vollständig, aber sie erreicht, wie durch besondere Versuche festgestellt, $\frac{8}{10}$ — $\frac{9}{10}$ der Totalmenge.

Der ingeniöse Apparat des Hrn. Schlösing kann leider hier nicht kurz beschrieben werden.

Die HH. Bergeron und L'Hôte haben das Kupfer mit Sicherheit im normalen Organismus nachgewiesen, und, wie vorauszusehen hauptsächlich in der Leber und den Nieren concentrirt gefunden. Die Menge des Kupfers übersteigt aber nicht 2.5—3 Milligrm. und beträgt in den meisten Fällen nur 2 Milligrm. in Leber und Nieren zusammen genommen.

### Akademie, Sitzung vom 1. Februar.

Hr. L. Smith hat eine Reihe Versuche angestellt, um die magnetischen Eigenschaften des aus Meteoreisen dargestellten Eisenoxyds zu erklären; er zieht daraus folgende Schlüsse:

1) Eisenoxydhydrat, bei 110° getrocknet, wird schwach von Magneten angezogen, verliert aber diese Eigenschaft schon unter der Rothgluth.

2) Eisenoxydhydrat aus Meteoreisen dargestellt und bei niedriger Temperatur getrocknet, verhält sich wie gewöhnliches Hydrat. es erlangt aber entschieden magnetische Eigenschaften, wenn man es auf ungefähr 400° erhitzt.

3) Wird das Eisenoxyd aus Meteoreisen durch viermalige Fällung mit Natriumacetat vollständig von Cobalt, Nickel und Kupfer befreit, so besitzt es vollständig die Eigenschaften des gewöhnlichen Eisenoxydes.

4) Setzt man umgekehrt einem reinen Eisenoxydsalze geringe Mengen Cobalt, Nickel oder Kupfer zu und fällt mit Ammoniak, so besitzt das so hergestellte Eisenoxydhydrat vollkommen die Eigenschaften des nicht vollständig reinen Eisenoxydhydrats aus Meteoreisen, d. h. es nimmt beim Erhitzen magnetische Eigenschaften an.

5) Zusatz geringer Mengen Mangan, Gold, Platin, Zink oder Cadmium verändert durchaus nicht die Eigenschaften des Eisenoxyds, was Magnetismus anbelangt.

Hr. F. Radominski hat die Mineralien Monazit und Xenotim künstlich dargestellt. Schmilzt man im Platintiegel 20 Grm. phosphorsaures Cerium (welches auch Lanthan und Didym enthält) mit 150 Grm.

rohen Chlorceriums (Ce, La, Di) zusammen, und behandelt man die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser und darauf mit sehr verdünnter Salpetersäure, so bleiben lange, sehr zerbrechliche, honiggelbe Nadeln ungelöst, welche ein Ceriumphosphat $P_2O_5(CeO, LaO, DiO)_3$ darstellen und sehr dem Turnerit (einer Varietät von Monazit) gleichen. Ihre Dichte beträgt 5.086.

Das auf ähnliche Weise dargestellte reine Ceriumphosphat gleicht ganz dem vorhergehenden, nur sind die Krystalle farblos; es enthält $P_2O_5\,3CeO$.

Künstlicher Xenotim (Yttriumphosphat) wird durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Yttriumphosphat und 20 Th. Chloryttrium erhalten; derselbe bildet kleine, stark glänzende, feine Nadeln und ist der Formel $P_2O_5\,3YtO$ entsprechend zusammengesetzt.

Das durch den elektrischen Strom in einer mit Salmiak versetzten Eisenchlorürlösung niedergeschlagene Eisen enthält nach Hrn. Caillet ungefähr 250 Vol. Wasserstoff eingeschlossen der an der Luft langsam entweicht, bei 60—70° jedoch sich stürmisch entwickelt. Das so von Wasserstoff befreite Eisen ist unfähig, von neuem dieses Gas, selbst auf elektrolytischem Wege, wieder aufzunehmen. Das Wasserstoffeisen kann leicht gepulvert werden; es besitzt eine sehr bedeutende Coërcitivkraft.

Hr. Lecoq de Boisbaudran veröffentlicht über das molekulare Gleichgewicht in den Lösungen des Chromalauns weitere Versuche, welche leider keine kurze Beschreibung gestatten, und aus denen, im Gegensatze zu den Angaben des Hrn. Gernez, hervorgeht, dass der grüne Chromalaun sich freiwillig allmälig in die violette Modification umwandelt, und dass hierzu durchaus nicht, wie es Hr. Gernez will, die Gegenwart eines Chromalaunkrystalles oder isomorphen Krystalles erforderlich ist.

Erhitzt man nach Hrn. E. Bourgoin Acetylenperbromid mit 1 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 165°, so wird es in ein fünffach gebromtes Aethan verwandelt; die Reaction ist sehr langsam und selbst nach 2 Tagen nicht vollendet, allein es ist nicht rathsam, höher zu erhitzen, da sonst viel Bromkohlenstoff $C_2Br_6$ entsteht. Das gebromte Acetylenbromid $C_2HBr_5$ bildet schöne, glänzende, lange Nadeln, die bei 56—57° schmelzen und sich von einem Prisma von 104° 16′ ableiten. Es ist daher mit dem Bibromid des Tribromäthylens von Reboul identisch, welches einem Prisma von 104° 20′ angehört; der angegebene zu niedrige Schmelzpunkt von 48—50° wird wohl durch eine geringe Verunreinigung bedingt sein.

Hr. Schützenberger veröffentlicht einige Versuche, welche er in Gemeinschaft mit Hrn Quinquand über eine besondere Buttersäuregährung gemacht hat.

Bringt man die Wasserpflanze *Elodea canadensis* in eine Zucker-

lösung, so dass sie ganz untertaucht, und setzt das Glasgefäss der Sonne aus, so ist der Zucker nach einigen Stunden invertirt und bald darauf entwickeln die Blätter kleine Gasbläschen, welche aus einem Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff bestehen. Zugleich nimmt die Flüssigkeit eine saure Reaction an und verbreitet den Geruch des Buttersäureäthyläthers. In der Flüssigkeit konnte nicht die geringste Bildung des Buttersäurefermentes aufgefunden werden, und andererseits hört die Gährung auf, sobald man die Pflanze aus der Flüssigkeit herausnimmt. Diese eigenthümliche Gährung ist daher durch die lebende Pflanzenzelle hervorgerufen. Andere Wasserflanzen und selbst die Seealgen bewirken dieselben Phänomene.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Februar.

Hr. P. Schützenberger theilt der Gesellschaft die Fortsetzung seiner Untersuchung über die Spaltungsprodukte des Albumins mit (siehe den ersten Theil, diese Berichte Bd. VII, S. 1446). Dieser Proteïnkörper kann, wie Hr. Schützenberger schon früher angedeutet, als ein complexes Ureïd betrachtet werden; ein selbst während 8 Tagen fortgesetztes Erhitzen mit Barythydrat auf 100° genügt jedoch nicht, um die Harnstoffgruppe vollkommen zu zerlegen und es ist nothwendig, die Temperatur auf 150° zu steigern. Unter diesen Bedingungen liefern 100 Grm. coagulirtes, trocknes Albumin 4,2 Grm. Ammoniak und 24 Grm Baryumcarbonat, also fast genau die einer Zersetzung des Harnstoffs in $2NH_3$ und $BaCO_3$ entsprechenden Zahlen. Das Albumin enthält daher $\frac{1}{5}$ seines Stickstoffs in Gestalt von Harnstoff.

Neben Ammoniak und Baryumcarbonat liefert das Albumin bei seiner Spaltung durch Barythydrat bei 150° geringe Mengen Amidoenanthylsäure, Leucin, Butalanin, Amidovaleriansäure und eine oder zwei sauerstoffreichere Säuren, die durch ihre Zusammensetzung der Asparaginsäure und Glutaminsäure sehr nahe stehen. Das vollständige Studium dieser letzteren Säuren ist noch nicht vollendet.

Dies sind die Körper, welche alleinig die Spaltungsprodukte des Albumins unter diesen Bedingungen darstellen.

Wenn man die Einwirkung des Barythydrats weniger lang andauern lässt und ungefähr nur 24 Stunden erhitzt, so erhält man eine Reihe krystallisirbarer, intermediärer Produkte, deren Zusammensetzung, was Kohlenstoff und Stickstoff anbelangt, sich sehr derjenigen der Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ nähert, aber durch einen geringeren Wasserstoffgehalt constant davon abweichen. Nach den aus den analytischen Resultaten abgeleiteten Formeln kann man sie als Verbindungen (unter Wasserabspaltung) mehrerer Moleküle Leucin oder der homologen Körper mit einer Säure, welche die Zusammensetzung der Asparaginsäure besitzt, betrachten; gerade diese Säure, welche

man neben Leucin etc. unter den Produkten der vollständigen Spaltung aufgefunden hat.

Hr. Schützenberger wird bald eine vollständige Abhandlung über seine sehr interessanten Untersuchungen in dem *Bulletin de la Société chimique* veröffentlichen.

Hr. Radominski spricht über die künstliche Bildung der Mineralien Monazit und Xenotim (siehe oben), Hr. Bourgoin über gebromtes Acetylentetrabomid (siehe oben), und Hr. Rosenstiehl schickt eine Abhandlung über die Krappfarbstoffe ein, deren hauptsächlichste Resultate ich früher schon erwähnt habe.

Hrn. Gegerfeld ist es gelungen, das erste Anhydrid des Glycerins, d. h. den dem Epichlorhydrin entsprechenden Alkohol darzustellen. Man behandelt Epichlorhydrin mit Kaliumacetat und erhält so eine bei 168—169° siedende, bewegliche Flüssigkeit, die $C^3H^6O^2$ enthält, und ein dickes bei 266—268° siedendes Product (wahrscheinlich Glycerintriacetin). Erhitzt man die bei 168—169° siedende Substanz mit Natron, so liefert sie Natriumacetat und das erste Anhydrid des Glycerins oder Glycid

$$C^3H^6O^2 = \left.\begin{array}{l} CH^2 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots \\ CH^2.OH \end{array}\right\} O$$

als eine bei 161—163° siedende, bewegliche Flüssigkeit, welche sich in Wasser auflöst und beim Erhitzen Glycerin regenerirt; das Glycid verbindet sich direct mit Salzsäure.

Das Ammoniummagnesiumphosphat krystallisirt in Formen von verschiedenem Aeusseren, je nach den Bedingungen, unter denen es niedergeschlagen worden. Bald bildet es die charakteristischen Sterne, bald grössere isolirte, mehr oder weniger modificirte Prismen, deren Bildung Neubauer studirt hat.

Die HHrn. A. Millot und Maquenne haben dieselben grossen Prismen erhalten, durch Ausfällen des Ammoniummagnesiumphosphats in einer Lösung, welche Ammoniumcitrat enthält; Ammoniumtartrat hat durchaus keine ähnliche Wirkung. Enthält die Flüssigkeit wenig Ammoniumcitrat, so fallen prismatische Krystalle nieder; nimmt jedoch die Proportion dieses Reactifs zu, so erscheinen abgestumpfte Prismen und zuletzt octaëdrische Krystalle. Alle diese Formen gehören dem rhombischen Systeme an und enthalten $PO_4(NH_4)Mg + 6H_2O$.

Ein Phosphat von ganz anderer Zusammensetzung erhält man beim Erhitzen zum Sieden von äquivalenten Mengen Ammoniumphosphat und Magnesiumsulfat in wässriger Lösung; es bilden sich alsdann Würfel oder quadratische Tafeln, die keine Farbenerscheinungen im polarisirten Licht zeigen, und der Formel $PO_4(NH_4)Mg + H_2O$

entsprechend zusammengesetzt sind; bei 100° verlieren die Krystalle weder ihre Form, noch geben sie Wasser aus. Dieses Phosphat ist in Wasser ganz unlöslich und wird auch durch Ammoniumnitrat nicht aufgelöst.

Hr. A. Millot, auf die Retrogradation der Superphosphate zurückkommend, bestätigt seine früher ausgesprochene Ansicht (diese Berichte VII, S. 656) und führt zur weiteren Stütze derselben folgenden Versuch an.

Ein Superphosphat aus Koprolith der Ardennen bereitet, welches in frischem Zustande alle Phosphorsäure in löslicher Form enthielt, besass nach 2 Jahren nur noch 10 pCt. der Totalmenge an Phosphorsaure in löslichem Zustande, während 90 pCt. unlöslich geworden waren. Dieses Superphosphat wurde solange mit heissem Wasser ausgezogen, bis aller Gyps gelöst war; der Rückstand war alsdann von Kalk frei, ein Beweis, dass weder Bicalcium- noch Tricalciumphosphat entstanden war; er bestand aus einem Gemenge der beiden neuen Eisenphosphate

$$2P_2O_5, Fe_2O_3 \text{ und}$$
$$3P_2O_5, 2Fe_2O_3$$

welche Hr. Millot früher beschrieben (diese Berichte VII, S. 1446). Die Retrogradation gewisser Superphosphate ist daher durch die Bildung eigenthümlicher Eisenphosphate bedingt. Thonerde spielt ganz dieselbe Rolle und die aus Phosphaten des Dép. du Lot fabricirten Superphosphate retrogradiren ebenfalls sehr bedeutend; allerdings etwas weniger als die der Ardennen, da die ersteren mehr Thonerde enthalten und die eigenthümlichen Aluminiumphosphate in Wasser löslicher sind, als die entsprechenden Eisenphosphate.

Hr. Montgolfier beschreibt einige Eigenschaften des einfachgebromten und zweifachgebromten Kamphers.

Monobromkampher besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_r = 139°$; Wasserstoff im Entstehungszustande nimmt das Brom weg und regenerirt Kampher.

Bibromkampher krystallisirt in dem rhombischen Systeme; er besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_r = 102°$.

Beide Körper bilden mit HCl, HBr, HI, $Br^2$, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. lose Verbindungen, welche flüssig sind.

---

## 54. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

Von den in der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommenen Mittheilungen dürften die folgenden zwei wiederzugeben sein:

„Ueber Dibromessig- und Glyoxalsäure", von W. H. Perkin. Die erstgenannte Säure wurde durch Einwirung von Brom auf Essigsäureanhydrid erhalten. Kocht man das Silbersalz derselben mit Wasser, so scheidet sich Bromsilber aus, und in Lösung finden sich Dibromessig- und Glyoxalsäure. Mit trockenem Aether erhitzt giebt dibromessigsaures Silber eine durch $C_4 H_2 Br_2 O_2$ ausdrückbare Verbindung. Um die Glyoxalsäure aus der oberwähnten Lösung zu isoliren, wird die Flüssigkeit, nachdem das Bromsilber entfernt worden, mit kohlensaurem Silber neutralisirt, gekocht, eingedickt und eine Woche lang über concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Es krystallisirt dann die Glyoxalsäure in schiefen, rhombischen Prismen, welche die Zusammensetzung $C_2 H_4 O_4$ haben, aus. Mit absolutem Alkohol auf 120° C. erhitzt, liefert die krystallisirte Säure das Substitutionsprodukt $C_2 H (C_2 H_5)_3 O_4$. Durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Verdampfen der Lösung im luftverdünnten Raume wird ein nach der Formel $C_2 H_5 NO_3$ zusammengesetztes, krystallinisches Produkt erhalten.

Bekanntlich hält Hr. Debus $C_2 H_2 O_3$ für die richtige Formel der Glyoxalsäure. Schon bei einer früheren Gelegenheit habe ich einige seiner Gründe dafür in diesen Blättern erwähnt [1]). Alkohol, sagte Hr. Debus diesmal, oxydirt sich aufeinanderfolgend zu Aldehyd, Essigsäure und Glycolsäure; die letztere vereinigt in sich Alkohol- und Säureeigenschaften, und gleiches gilt von der aus ihr durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstehenden Glyoxalsäure. Die Oxydation von Glycol führt zur Bildung von Glyoxal, das seiner Natur nach aldehydisch ist und über dessen Formel $C_2 H_2 O_2$ keinerlei Zweifel herrschen. Dieser Körper geht durch Oxydation in Glyoxalsäure $C_2 H_2 O_3$ über, ganz analog der Umwandlung der Aldehyde zu Säuren, in welchem Falle in den letzteren dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen existirt wie in den entsprechenden Aldehyden.

Hr. Perkin hält natürlich fest an seiner Formel $C_2 H_4 O_4$. Das einfache Ergebniss der Analyse sei für ihn entscheidender als theoretische Betrachtungen. Die als Beleg für die gegnerische Ansicht angeführte Thatsache der Oxydation von Glyoxal zu Glyoxalsäure wäre nicht maassgebend, insofern diese Oxydation in wässeriger Lösung stattfände, wobei die Möglichkeit einer Wasseraufnahme seitens des Glyoxals nicht zu übersehen sei.

Der Vorsitzende, Professor Odling, äusserte sich sehr stark zu Gunsten der für die Formel $C_2 H_2 O_3$ sprechenden Ansichten.

„Ueber die Wirkung wasserfreien Aethers auf Titantetrachlorid", von P. P. Benson. Titanchlorid mit trocknem Aether — Molekül für Molekül — vermengt, ruft eine heftige Reaction hervor; die Flüs-

[1]) Diese Berichte IV, 69.

sigkeit färbt sich braun und wird syrupdick. Der Destillation unterworfen giebt dieses Gemisch zwischen 105 und 120° C. eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer bernsteingelben, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Produkt schmilzt bei 42—45° C. und erweist sich in der Analyse nach der Formel $Ti\,Cl_4\,(C_4\,H_{10})\,O$ zusammengesetzt. Steigt die Destillationstemperatur auf 135—145° C., so geht unverändertes Titanchlorid über; allein bei fortgesetztem Destilliren erhält man zwischen 160 und 172° C. eine blass gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in der Kälte Krystallbündel an den Wänden des Sammelgefässes absetzt. Die bei 76—78° C. schmelzenden, bei 186—188° C. (corr.) siedenden Krystalle zeigen in der Analyse eine durch $Ti\,Cl_3\,(C_2\,H_5\,O)$ ausdrückbare Zusammensetzung.

---

## 55. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 175. Heft 3.)

Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins.

1. Rotermund, H. Ueber die Bildung von Diphenylharnstoff aus Dibenzhydroxamsäure und die Ueberführung der Benzoësäure in Anilin. S. 257.
2. Lossen, W. Ueber die Structurformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate. S. 271.
3. Pieschel, F. Ueber die Destillation der Dihydroxamsäuren. S. 305.
4. Lossen, W. Methode, die Carboxylgruppe aromatischer Säuren durch die Amidgruppe zu ersetzen. S. 313.
5. Eiseler, E. Ueber die Aether der Dihydroxamsäuren. S. 326.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan, mitgetheilt von Alexander Saytzeff.

5. Grabowsky, N. Eigenschaften der normalen Sulfobutylsäure und ihrer Salze. S. 344.
6. Derselbe. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das normale Butylsulfid. S. 348.
7. Wagner, Georg, und Saytzeff, Alexander. Synthese des Diäthylcarbinols, eines neuen Isomeren des Amylalkohols. S. 351.
8. Kanonnikoff, J., und Saytzeff, A. Neue Synthese des secundären Butylalkohols. S. 374.
9. Kanonnikoff, J. Eine Bemerkung, die Darstellung der Chloranhydride der fetten Säuren betreffend. S. 378.
10. Flawitzky, F. Eine Notiz über die Darstellung des Pseudopropylalkohols. S. 380.
11. Glinsky, G. Ein verbesserter Apparat zur fractionirten Destillation. S. 381.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:

74. Heintz, W. Notiz über die Zusammensetzung der Platinverbindung des Dehydrotriacetonamins. S. 382.

### II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 215. Heft 1.)

Lunge, G. Ueber die Fortschritte in der Soda- und Chlorkalk-Industrie in England. (Fortsetzung.) S. 54.

## III. Comptes rendus.

(T. LXXX. No. 1—4.)



## IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XXIII. No. 8.)



## V. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(5e Jrg. No. 2.)



## VI. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 1—4.)

# Preis-Aufgaben.

## Erste Preisaufgabe.

Es wird ausgesetzt ein Preis von 3000 Mark für die Angabe eines Verfahrens, welches Gypsabgüsse, ohne die Feinheit ihrer Form im mindesten zu beeinträchtigen oder den Farbenton des Gypses wesentlich zu verändern, gegen periodisch wiederkehrende Abwaschungen vollständig widerstandsfähig macht.

### Besondere Bestimmungen.

a) Das Verfahren muss auf jede der im Handel vorkommenden Gypssorten gleich gut anwendbar sein und darf die Härte des Abgusses nicht vermindern.

b) Die Rücksicht auf die absolute Erhaltung der Feinheit der Form schliesst das Auftragen von Stoffen, welche nicht in die Gypsmasse eindringen, vollständig aus.

c) Es ist nicht nothwendig, dass der Gyps bei der Behandlung seine ursprüngliche Farbe behalte; ein Stich ins Gelbliche, oder überhaupt ein wärmerer Farbenton ist gestattet, jedenfalls aber die Gleichmässigkeit desselben unerlässlich.

d) Die nach dem Verfahren behandelten Abgüsse müssen wiederholte Abwaschungen mit lauwarmem Seifenwasser aushalten.

e) Das Verfahren muss auf Gypsabgüsse jeder Grösse und Form leicht anwendbar sein.

f) Die Bewerber haben die Brauchbarkeit ihres Verfahrens durch Einsendung von Probestücken und auf Verlangen durch die Behandlung von ihnen zur Verfügung gestellten Abgüssen nachzuweisen.

## Zweite Preisaufgabe.

Es wird ausgesetzt ein Preis von 10,000 Mark für die Angabe einer Masse zur Herstellung von Abgüssen von Kunstwerken, welche die Vortheile des Gypses, aber ausserdem noch eine hinreichende Widerstandsfähigkeit besitzt, um die Abgüsse zu befähigen, periodisch wiederkehrende Reinigungen ohne vorhergegangene Behandlung zu ertragen.

### Besondere Bestimmungen.

a) Das neue Material muss sich leicht in ächte Formen giessen lassen, ohne dass dieselben mehr leiden, als bei Gypsabgüssen, und muss die Form eben so getreu wiedergeben, wie der Gyps.

b) Es ist nicht nothwendig, dass die Masse die Farbe des Gypses besitzt; ein Stich ins Gelbliche oder überhaupt in einen wärmeren Farbenton, als der des Gypses, ist gestattet, jedenfalls aber die Gleichmässigkeit der Farbe unerlässlich.

c) Die Festigkeit des Materials darf keinenfalls geringer sein, als die des Gypses, so dass es für die Herstellung der grössten Abgüsse tauglich ist.

d) Die aus der Masse hergestellten Abgüsse müssen wiederholte Abwaschungen mit lauwarmem Seifenwasser aushalten.

e) Der Preis der Masse darf denjenigen des Gypses nicht erheblich übersteigen, auch darf der Preis der für die Herstellung der Abgüsse nöthigen Formen nicht erheblich von dem der ächten Gypsformen abweichen.

f) Die Bewerber haben die Brauchbarkeit der von ihnen vorgeschlagenen Masse durch Einsendung von Proben derselben im unverarbeiteten und im verarbeiteten Zustande und auf Verlangen durch Ausführung von Probegüssen nachzuweisen.

### Allgemeine Bestimmungen für beide vorstehende Preisaufgaben.

Die unterzeichneten Ministerien behalten sich vor, eine Kommission von Sachverständigen zur Prüfung der eingehenden Bewerbungen zu ernennen.

Die Preisbewerber haben ihren Einsendungen je ein versiegeltes und mit einem Motto versehenes Couvert, welches die Angabe des Namens enthält, beizugeben. Auf demselben ist ausserdem aussen die Adresse zu bezeichnen, an welche die Rücksendung oder etwaige vor der Preisvertheilung erforderliche Mittheilungen zu richten sein würden.

Die von der Prüfungs-Kommission als den Bedingungen der Preisbewerbung entsprechend befundenen Mittheilungen werden Eigenthum der Staatsregierung, welche die Namen der gekrönten Preisbewerber

öffentlich bekannt macht. Die übrigen Mittheilungen werden den Einsendern unter Benutzung der auf dem Convert angegebenen Adresse zurückerstattet.

Die Bewerbungen sind bis spätestens den 31. December 1875 bei dem Königlichen Preussischen Ministerium der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten einzureichen.

Berlin, den 16. Januar 1875.

Die Königlich Preussischen Minister

der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten.
Falk.

für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten.
Achenbach.

---

## Berichtigungen:

No. 1. Seite 28, Zeile 8 v. u. ist nach den Worten „Schwefelsilber ab", einzuschalten: „Das Filtrat dieses Niederschlages giebt mit Salpetersäure versetzt einen Niederschlag, der dieselbe Menge Chlorsilber enthält, welche in der Verbindung enthalten war,".

38, - 2 v. u. lies: „1872" statt: „1871".

---

Nächste Sitzung: Montag, 22. Februar.

---

## Sitzung vom 22. Februar 1875.

**Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vicepräsident.**

---

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung erfolgte die Wahl neuer Mitglieder. Die Namen derselben werden in dem nächsten Hefte der Berichte veröffentlicht werden.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Em. Fischer: Ueber Fluorescein und Phtalein-Orcin. Inaug.-Dissert. Strasburg 1874.

A. Petermann: *Le Phosphate de Chaux fossile en Belgique.* Bruxelles 1874. (Vom Verf.)

J. Stingl: Fetthaltiges Condensationswasser als Kesselspeisewasser und dessen Reinigung. Sep.-Abdr. aus Dingler's polyt. Journal. Bd. 215. (Vom Verf.)

Max Mey: Zur Aetiologie und Therapie der Lungenschwindsucht. Leipzig 1874. (Im Auftrage des verstorbenen Verf. von den HH. Dr. B. Biedermann und Dr. E. v. Meyer in Leipzig.)

L. F. Nilson: *Om Thialdin.* Upsala 1866.

L. F. Nilson: *Om Selensyrliga salter.*

L. F. Nilson: *Researches on the salts of Selenious acid.* Upsala 1875.

A. Atterberg: *Undersökningar öfver metallen Berylliums föreningar.* Stockholm 1873.

A. Atterberg: *Observationer om nagra borsyrans föreningar.*

Tholander: *Försök att utröna rostningens inflytande pa magnetisk-Jernmalm og blodsten.* Stockholm 1874.

Pettersson: *Bidrag till kännedomen om de Selensyrade Alunarterna och om Selensyras quantitativa bestämning.* Göteborg 1872.

A. Atterberg: *Några bidrag till kännedomen om Molybden.* Stockholm 1872.

A. Ihre: *Om öfverjodsyrans mättningskapacitet.* Oerebro 1869.

Severin Jolin: *Om Cerium och dess föreningar.* Stockholm 1874.

L. F. Svanberg: *Om nagra nya alunarter, hvaruti organiska baser förefinnas samt om glycocollns sammansätting.*

C. N. Pahl: *Om pyro-fosforsyrade salter.* Upsala 1872.

P. T. Cleve: *Om nagra nya föreningar mellan Qvicksilfverrhodanid och Rhodanmetaller.*

P. T. Cleve: *Om nagra Rhodanguldföreningar.*

P. T. Cleve: *Bidrag till jordartmetallernas Kemi. I. Thorium.* Stockholm 1874.

P. T. Cleve och M. Höglund: *Om Yttrium- och Erbium-föreningar.* Stockholm 1873.

P. T. Cleve: *Om Platina-baser, hvilga innehålla organiska radikaler.*

P. T. Cleve: *Om nagra märkliga isomerier uti den organiska Kemien.*

P. T. Cleve: *Om nägro isomera Platinbaser.*

P. T. Cleve: *Förelöpande underrättelser om några brom- och jodhaltiga ammoniakaliska Platinaföreningar.*

P. T. Cleve: *Sulfiter af de isomera baserna platosammin och platosemidiammin.*
P. T. Cleve: *Nitriter af några platinabaser.*
A. W. Cronander: *Om Fosforsuperklorid.* Upsala 1873.
O. Petterson: Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen. I. Upsala 1873.
J. A. Norblad: *Bidrag till kännedomen om Vanadiums amfidsalter.* Upsala 1874.
J. A. Norblad: *Beskrifning af några apparater för åstadkommande af långvariga, och konstanta gasströmmar samt af en häfvert med konstant afloppshastighet.*
P. T. Cleve: *On Ammoniacal Platinum Bases.* Stockholm 1872.
Rob. Thalén: *Om spektra, tillhörande Yttrium, Erbium, Didym och Lanthan.* Stockholm 1874.
P. T. Cleve: *Om vagra derivator af den Groth'ska platinabasen.* Stockholm 1868
P. T. Cleve: *On the Geology of the North-Eastern West-India Islands.* Stockholm 1871.
P. T. Cleve: *Om ammoniakaliska Platinaföreningar.* Upsala 1866.
P. T. Cleve: *Bidrag till kännedomen om ammoniakaliska Kromföreningar.*

### Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Zeitschrift für analytische Chemie. 13. Jahrg. Heft 4.
Chemisches Centralblatt. No. 6, 7.
Deutsche Industriezeitung. No. 6—8.
Journal für praktische Chemie. Bd. 10, No. 9; Bd. 11, No. 1, 2.
Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Juli 1874.
Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften. 1874. Heft 3.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 17, 18. Jahrg. 1875, No. 1.
Centralblatt für Agriculturchemie. IV. Jahrg. Heft 1 u. 2.
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique.* t. 38 No. 12.
*Archives des sciences phys. et nat. Génève.* No. 204 (Dec. 1874), 205 (Janv. 1875).
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 4.
*Moniteur scientifique Quesneville. Février.*
*Revue hebdomadaire de Chimie.* 5ième année, No. 50. 6ième année, No. 2, 3.
*Revue scientifique.* No. 33, 34.
*The American Chemist. vol. V.* No. 7.
*Journal of the Chemical society. February.*

### Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. No. 2, 3.
*Comptes rendus.* No. 5.

---

# Mittheilungen.

## 56. H. Schröder: Dissociationserscheinung an der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Februar.)

1) Mit der Bestimmung der Dichtigkeit der Vitriole und Doppelvitriole und anderer Hydrate seit längerer Zeit beschäftigt, war mir aufgefallen, dass dieselben, wenn sie in der Achatreibschale gepulvert werden, stets ein mehr oder weniger feuchtes Pulver geben. Anfangs geneigt, dies einfach dem Umstande zuzuschreiben, dass die betreffenden Krystalle Mutterlauge einschliessen, wurde mir doch diese Auffassung mehr und mehr unwahrscheinlich, und dies veran-

lasste mich, zu untersuchen, ob die Zertrümmerung dabei eine Rolle spielt. Das vorläufige, thatsächliche Resultat dieser Untersuchung ist, dass die frische Spaltungsfläche oder Bruchfläche aller Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, sich mehr oder weniger feucht erweist.

Die Lösungen der Sulfate der schweren Metalle reagiren bekanntlich sauer. Ich constatire nun die sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass jede frische Bruchfläche von Eisenvitriol, Cobaltvitriol, Zinkvitriol, Manganvitriol, und ebenso der Doppelsulfate dieser Metalle mit Kalium und Ammonium, und ebenso der Alaune trocknes Lackmuspapier intensiv röthet. Um die Thatsache prägnant nachzuweisen, ist es zweckmässig, möglichst dünnes, sogenanntes Seidenpapier als Reagenspapier anzuwenden.

Die frische Bruchfläche krystallisirter Soda bräunt ebenso lufttrockenes Curcumapapier.

Alle bis jetzt von mir untersuchten krystallwasserhaltigen Verbindungen geben im Achatmörser zerdrückt ein Pulver, welches mehr oder weniger feucht erscheint, und dessen Theile am Pistill des Achatmörsers kleben, und sich theilweise, ohne abzufallen, an demselben klebend, d. i. durch Feuchtigkeit adhärirend, verschieben lassen.

2) Diese so allgemeine Thatsache lediglich auf Rechnung eingeschlossener Mutterlauge zu setzen, geht aus mehrfachen Gründen nicht an. Ich führe die nachfolgenden an:

a) Es giebt nachweislich wasserklare, dichte Krystalle, welche keine Höhlungen einschliessen, aber auch diese haben die nämliche Eigenschaft. Wasserklare Krystalle von Zinkvitriol und Bittersalz, dem Anschein und ihrer gemessenen Dichtigkeit nach vollkommen frei von Höhlungen, gaben gleichwohl eine frische Bruchfläche, die bei Zinkvitriol Lackmus röthete, und bei beiden, mit reinem Seidenpapier berührt, meist einen kleinen, beim Hinhalten gegen das Licht sichtbaren Feuchtigkeitsfleck auf demselben zurückliess.

b) Sollte die allgemeine Thatsache lediglich auf Rechnung eingeschlossener Mutterlauge gesetzt werden, so müsste zugleich anerkannt werden, dass die Krystallsubstanz ohne Ausnahme selbst in dünnster Schicht für Feuchtigkeit so undurchdringlich sei wie Glas; denn die Erscheinung wird auch wahrgenommen bei Präparaten, welche in sehr dünnen Nadeln oder Blättchen krystallisirt sind, und bei sehr alten Präparaten. Chromalaun, in haselnussgrossen Krystallaggregaten schon 1849 dargestellt und nur leicht verkorkt aufbewahrt, ebenso Kalialaun, der vielleicht 30 Jahre alt war, rötheten an der frischen Bruchfläche lufttrocknes Lackmuspapier. Sehr alte, oberflächlich völlig verwitterte, krystallisirte Soda bräunte an der frischen Bruchfläche trocknes Curcumapapier. Kleine Krystalle von

Doppelvitriolen, viele Jahre alt, gaben im Achatmörser zerrieben ein unverkennbar feuchtes Pulver. Essigsaures Zink = $C_4H_6ZnO_6 + 3H_2O$ und ebenso Manganacetat = $C_4H_6MnO_4 + 4H_2O$, in sehr dünnen und spröden Blättchen krystallisirt, beides ältere Präparate des Carlsruher Laboratoriums, gaben im Achatmörser zerrieben, deutlich am Pistill klebende und fast fettig anzufühlende Pulver.

Es ist sehr unwahrscheinlich anzunehmen, dass bei all diesen Präparaten allfällig eingeschlossene Mutterlauge in so vielen Jahren durch die dünne Schicht der Krystallsubstanz hindurch nicht verdunstet sein sollte.

c) Wäre eingeschlossene Mutterlauge die Ursache, so müsste sich offenbar die gleiche Erscheinung auch bei solchen Verbindungen zeigen, welche aus wässrigen Lösungen wasserfrei krystallisiren; dies ist aber keineswegs der Fall.

Es ist zwar kein Zweifel, dass manche solcher Verbindungen, frisch dargestellt, wirklich Mutterlauge einschliessen, und deshalb beim Pulvern feucht erscheinen, wie ich dies denn mehrfach und z. B. bei frisch dargestelltem Bleinitrat (Pogg. Ann. 106, 254) hervorgehoben habe. Andere, ihrer Natur nach wasserfreie Verbindungen, erweisen sich beim Pulvern feucht, weil sie durch irgend eine kleine Beimischung verunreinigt und hygroscopisch sind, wie dies z. B. bei Kochsalz häufig wahrgenommen wird. Aber es ist dies bei wasserfreien Verbindungen durchaus keine allgemeine und regelmässige Erscheinung. Für eine Reihe solcher Verbindungen habe ich constatirt, dass sie, obwohl in grossen Krystallen dargestellt und aufbewahrt, doch beim Zerreiben trockne Pulver geben, z. B. für Kaliumsulfat, Bariumnitrat, Ammoniumbichromat u. s. w.

3) Alle unter *a*, *b* und *c* erwähnten Gründe und Thatsachen sprechen gegen die Annahme, dass lediglich eingeschlossene Mutterlauge die Ursache von der feuchten Reaction der frischen Bruchfläche krystallwasserhaltiger Verbindungen sei.

Reicht aber die Annahme eingeschlossener Mutterlauge nicht hin, die Thatsachen zu erklären, so erübrigt nur, anzuerkennen, dass an der Spaltungsfläche derjenigen Verbindungen, welche Krystallwasser einschliessen, im Momente der Spaltung eine Dissociation stattfinde, durch welche die an der Bruchfläche liegenden Wassermoleküle wenigstens theilweise als Wasser frei werden.

Es dürfte nicht schwer sein, sich von einer solchen, die Hydratwassermoleküle zum Theile treffenden Dissociation an der Spaltungsfläche der Krystalle eine atomistische Vorstellung zu entwerfen.

Einer ähnlichen Dissociation unterliegen vielleicht auch noch andere Moleküle in anderen Verbindungen. So habe ich z. B. jedoch bisher nur an je einem älteren Präparate der Carlsruher

Sammlung constatirt, dass auch die beiden wasserfreien Verbindungen des Hydroxylamins, das Hydroxylaminchlorid = $NH_3OHCl$ und das Hydroxylaminsulfat = $(NH_3OH)_2SO_4$ ein durchaus feuchtes Pulver geben.

4) Für die Annahme einer solchen Dissociation sprechen insbesondere noch die folgenden Thatsachen:

*a*) Der Eisenvitriol und die Doppelvitriole des Eisens zeigen das Feuchtsein und die saure Reaction der frischen Bruchfläche in ganz besonders auffallendem Grade. Es ist nicht wohl anzunehmen, dass gerade die Eisenvitriole regelmässig mehr Mutterlauge einschliessen, als andere Vitriole. Es beruht dies vielmehr wohl auf dem Umstande, dass das Eisenoxydul der frischen und feuchten Bruchfläche sich rasch höher oxydirt, und dass in Folge dessen das freigewordene Wasser nicht sofort wieder von dem Pulver aufgenommen werden kann.

*b*) Für eine solche Dissociation spricht auch die bekannte Beobachtung Faraday's (Pogg. Ann. 33. 186), dass manche Hydrate, z. B. krystallisirte Soda, Glaubersalz und Natriumphosphat, nicht verwittern, wenn die Krystalle nicht verletzt werden; dass sie dagegen sofort zu verwittern beginnen, wenn die Krystalle geritzt werden, und zwar nur an der geritzten Stelle.

Mit der ferneren Prüfung der Erscheinung bleibe ich beschäftigt.

Mannheim, im Januar 1875.

---

## 57. H. Schröder: Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper.

### XIII. Ueber die Volumconstitution der Formiate.

§ 26. Der Güte des Hrn. Lothar Meyer verdanke ich einige schön krystallisirte ameisensaure Salze, ältere Präparate des Laboratoriums der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

#### *A.* Blei- und Bariumformiat.

*a*) Bariumformiat = $C_2BaH_2O_4$; $m = 227$. Das Präparat besteht aus dünnen, krustenartigen Krystallaggregaten. Ich erhielt:

In ganzen Krystallaggregaten $s = 3.193$ Schröder; $v = 71.1$,
gepulvert $s = 3,219$ Schröder; $v = 70.5$

*b*) Bleiformiat = $C_2PbH_2O_4$; $m = 297$. Nach Heusser (Pogg. Ann. 83, p. 38) mit dem Bariumformiat rhombisch isomorph. Ich erhielt:

In ganz kleinen Krystallnadeln $s = 4.610$ Schröder; $v = 64.4$,
gepulvert $s = 4.621$ Schröder; $v = 64.3$.

§ 27. Die Volumdifferenz beider Verbindungen ist hiernach nur wenig grösser, als die mittlere der untereinander isomorphen Carbonate

und Sulfate beider Metalle. Auch die Winkel der Formiate entsprechen nach Heusser (l. c.) sehr nahe den Winkeln der Carbonate und Sulfate, wenn diese Winkel auch nicht streng vergleichbar scheinen. Die Formiate des Bariums und Bleis sind hiernach wohl mit den Carbonaten und Sulfaten beider Metalle als parallelo ster zu erachten, und dann sind in denselben das Barium und Blei mit den nämlichen respectiven Volumen anzunehmen, welche denselben im Carbonat und Sulfat zukommen.

Nun habe ich sowohl in Pogg. Ann. Suppl. Bd. 6 als auch besonders im neuen Jahrbuch für Mineralogie Jahrg. 1874 ausführlich dargelegt, dass, wenn im Carbonat und Sulfat das Blei mit seinem Metallvolum angenommen wird, sodann für das Barium sich das Volum 22.6 bis 23.0, je nach dem Volummaass, und ebenso für die Complexion $CO_3$ der Carbonate sich das Volum 22.6 bis 23.0 herausstellt.

Mit dem Metallvolum des Bleis auch im Formiat ergiebt sich nun:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_2PbH_2O_4$ | = 64.4 | $PbCO_3$ | = 41.0 (l. c.) |
| Pb | = 18.4 | Pb | = 18.2 |
| $C_2H_2O_4$ | = 46.0 | $CO_3$ | = 22.8 |
| | = 2×23.0 | | |

Es stellt sich hiernach die sehr bemerkenswerthe Thatsache heraus, dass das Volummaass des Formiats etwas grösser ist, als das des Carbonats, und dass die Complexion $C_2H_2O_4$ des Formiats das doppelte Volum der Complexion $CO_3$ des Carbonats hat, oder dass die Complexionen $CO_3$ und $CHO_2$ der Carbonate und *Formiate isoster* sind.

### *B.* Kalkformiat.

§. 28. Auch das Kalkformiat = $C_2CaH_2O_4$; m = 130 ist wasserfrei und krystallisirt nach Heusser (l. c.) rhombisch, jedoch in anderer Form, als das Blei- und Bariumformiat. Ich erhielt für die gepulverte Substanz $s = 2.021$ Schröder; $v = 64.3$.

Das Kalkformiat ist daher mit dem Bleiformiat vollkommen isoster. Seine Volumconstitution ist der des Bleiformiats entsprechend aufzufassen als:

| | |
|---|---|
| Vol. Ca | = 18.4 |
| Vol. $C_2H_2O_4$ | = 46.0 |
| | $v$ = 64.4, wie beobachtet. |

### *C.* Die Formiate von Strontium, Zink und Kupfer.

§. 29. 1) Strontiumformiat = $C_2SrH_2O_4, 2H_2O$; $m = 213.6$. Rhombisch. In schön ausgebildeten, grossen, klaren und dichten Krystallen. Ich erhielt:

an ganzen Krystallen $s = 2.252$ Schröder; $v = 94.8$
gepulvert $s = 2.266$ . $v = 94.3$.

2) Zinkformiat $= C_2 Zn H_2 O_4 . 2 H_2 O$; $m = 191$. Monoklin. In Krystallkrusten. Ich fand für die gepulverte Substanz
$s = 2.339$ Schröder; $v = 81.7$.

3) Kupferformiat: $C_2 Cu H_2 O_4, 4 H_2 O$; $m = 225.4$. Monoklin. In schönen, grossen und anscheinend dichten Krystallen. Ich erhielt:
in Krystallen $s = 1.795$ Schröder; $v = 125.6$
gepulpurt $s = 1.811$. $v = 124.5$

Es liegt eine ältere Bestimmung vor:
$s = 1.815$ Bernhardi und Gehlen; $v = 124.2$.

§. 30. Da das Hydratwasser sehr häufig mit dem Volum 13.6 bis 14.1 auftritt, wie ich durch sehr zahlreiche Thatsachen nachweisen werde, so ergeben sich mit dem Volummaass 9.2 und mit dem Volum Strontium = 18.4 = Vol. Pb und Zink = 9.2 = Vol. Metall die berechneten Volume:

| | |
|---|---|
| Vol. Sr = 18.4 = Vol. Pb und | Vol. Zn = 9.2 = Vol. Metall |
| Vol. $C_2 H_2 O_4$ = 46.0 (§. 27) | Vol. $C_2 H_2 O_4$ = 46.0 (§. 27) |
| Vol. $2 H_2 O$ = 27.6 = 2 × 13.8 | Vol. $2 H_2 O$ = 27.6 = 2 × 13.8 |
| $v$ = 92.0 | $v$ = 82.8 |
| beob. ist $v$ = 94.8 | beob. ist $v$ = 81.7. |

Diese berechneten Werthe nähern sich sehr den beobachteten, und es scheint nur das Volummaass noch unerklärte Schwankungen darzubieten. Die gegebene Auffassung der Volumconstitution der Formiate von Strontium und Zink kann deshalb nur mit grosser Reserve vorgelegt werden.

Für das Kupferformiat kenne ich noch keine Analogieen, welche zu Schlüssen berechtigen. Ich beschränke mich daher darauf, die Messungen mitzutheilen.

§. 31. Jede Reihe von Präparaten, deren Zusammensetzung und Reinheit verbürgt werden kann, führt, wenn sie sorgfältig auf ihre Dichtigkeit untersucht werden, nachdem nun einmal eine Basis gewonnen ist, fortan zu lehrreichen und interessanten Beziehungen. Ich würde daher sehr dankbar sein, wenn ich von dem einen und anderen Laboratorium, gleichwie von Carlsruhe, durch die freundliche Zusendung von Präparaten bei diesen schwierigen Untersuchungen unterstützt würde.

Mannheim, im Februar 1875.

## 58. Gotthold Kühnemann: Ueber das Vorkommen von krystallisirendem Zucker in den gekeimten Cerealien und den Keimungsprocess.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon am Anfang dieses Jahrhunderts haben sich mehrere der bedeutendsten Naturforscher, wie Alex. v. Humboldt[1]), Kirchhof[2]), Théod. de Saussure[3]) und Andere, mit den Samenbestandtheilen der verschiedenen Getreidearten, sowie mit dem Keimungsprocess derselben beschäftigt; allein noch immer ist unter den Chemikern die Frage unentschieden, ob in den ungekeimten oder in den gekeimten Samen der Getreidearten Zucker und Dextrin enthalten seien oder nicht.

E. Mitscherlich[4]) fand in den Samen der Getreidearten weder Zucker noch Dextrin und behauptete daher, dass diese Bestandtheile sich erst bei dem Keimungsprocess oder durch Operationen, die man bei der Untersuchung vornehme, aus Stärke bilden. Dagegen haben Oudemans, Mulder[5]) und Andere durch Versuche zu beweisen gesucht, dass schon in den ungekeimten Samen der Cerealien Dextrin, aber kein Zucker enthalten sei, durch den Keimungsprocess der Dextringehalt[6]) fast um die Hälfte vermehrt werde und sich ausserdem hierdurch Zucker bilde. Dessenungeachtet behauptet W. Stein[7]), dass in gekeimter Gerste, bezw. im Malz kein Zucker fertig gebildet enthalten sei und meint, dass sich bei Oudeman's der Zucker erst bei den ausgeführten Versuchen gebildet habe.

Was nun den Keimungsprocess der Samen der Cerealien im Allgemeinen betrifft, so wird derselbe unter den drei bekannten nothwendigen Bedingungen, Feuchtigkeit, mittlerer niederer Temperatur und Zutritt von atmosphärischer Luft eingeleitet, und findet dabei ausser der Entwickelung von Kohlensäure auch eine Wärmeentwickelung statt, wodurch verschiedene Verwandelungsprodukte der organischen Verbindungen in den Samen der Cerealien entstehen.

Die bei dem Keimungsprocess stattfindenden chemischen Vorgänge sind jedoch bis jetzt noch wenig erforscht und wird überhaupt eine wissenschaftliche Erklärung dieser Vorgänge nur dann erst ge-

---

1) Berzel. Lehrb. d. Chem. III. Bd. I. Abth. S. 182 ff. 1827.
2) Schweiger's Journal für Chem. u. Phys. Bd. 14 S. 389. 1815. Vorgelesen in der Petersb. Akademie am 30. Novbr. 1814.
3) Poggendorff's Annal. der Phys. u. Chem. Bd. 52 S. 194. 1884.
4) Lehrb. d. Chem. Bd. I Abth. 1 S. 368. 1844.
5) Mulder, Chem. des Bieres S. 26.
6) Mulder, Chem. des Bieres S. 151.
7) Polytechn. Centralbl. S. 494. 1860.

geben werden können, sobald die organischen Bestandtheile der ungekeimten und gekeimten Samen der Cerealien genauer ermittelt sein werden. Zu diesem Zweck habe ich Versuche angestellt, indem eine genaue Kenntniss der Bestandtheile der Samen der Cerealien und der chemischen Vorgänge bei dem Keimungsprocess derselben auch für industrielle Wissenschaften von grösster Wichtigkeit ist.

Um einen allgemeinen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand unserer Frage zu geben, schicken wir folgende tabellarische Uebersicht voraus. (S. Tabelle auf S. 204.)

## Untersuchung der gekeimten Samen der Getreidearten auf Zucker und Dextrin.

### a. Untersuchung auf Zucker.

Eine Quantität von 5 Kilogrm. gekeimter und bei 60° getrockneter Gerste (Malz) wird fein gestossen. Hierauf werden etwa 3 Kilo davon mit 8 Kilogrm. 95 procentigen Alkohols übergossen, unter öfterem Umrühren 24—36 Stunden kalt digerirt und dann abgepresst. In der aus dem Abpressen erhaltenen Flüssigkeit wird von den zurückgelassenen 2 Kilo Gerstenmalzpulver 1 Kilogrm. wieder kalt eingeweicht, 24 Stunden digerirt und abermals abgepresst, worauf ferner in der abgepressten Flüssigkeit das 5. Kilogr. des obigen Gerstenmalzpulvers eingeweicht, 24 Stunden kalt digerirt und wieder abgepresst wird.

Die zuerst abgepressten 3 Kilogrm. des Gerstenmalzpulvers werden noch ein zweites und drittes Mal, jedesmal mit 4 Kilogrm. kalten 95 procentigen Alkohols übergossen, digerirt und abgepresst, worauf man mit der erhaltenen Flüssigkeit in derselben Weise verfährt, wie bei dem ersten Auszuge angegeben ist.

Aus sämmtlichen zusammengemischten und filtrirten Malzauszügen werden ungefähr 12 Kilogrm. Flüssigkeit erhalten. Dieser Malzauszug wird in dem Verhältniss von 1 Gewichtstheile desselben mit 2 Gewichtstheilen Aether gemischt und die alkoholisch-ätherische Mischung in einzelnen Partien und zwar in dem Verhältniss von 6 Kilo mit 1.6 Kilogrm. destill. Wassers gemischt und mehrmals gut geschüttelt; alsdann lässt man das Wasser sich in Ruhe abscheiden. Das vorerwähnte Verhältniss der alkoholischen Lösung zum Aether muss, beiläufig bemerkt, deshalb beibehalten werden, weil bei Zusatz von zu wenig Aether die Wasserausscheidung nicht erfolgt.

Das abgeschiedene Wasser wird demnächst von der darüberstehenden ätherischen Lösung getrennt, mit wenig Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und nachdem Kohlensäure eingeleitet ist, um das überschüssige Barythydrat zu entfernen, im Wasserbade so lange destillirt, bis der dem Wasser noch anhängende Aether und Alkohol abdestillirt ist, wobei sich auch noch eine Spur Fett ausscheidet.

# Zusammenstellung

der Ansichten und Behauptungen verschiedener Chemiker

**über das Vorhandensein und Nichtvorhandensein von Zucker und Dextrin in den ungekeimten und gekeimten Cerealien.**

| Namen der Chemiker | Ungekeimte Cerealien bei 100° getr. | | | | | | | | Gekeimte Cerealien bei 100° getr. | | | | | | | | Citate und Anmerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | In Gerste | | | | In Weizen | | | | In Gerste | | | | In Weizen | | | | |
| | Zuck. | pCt. | Dext. | pCt. | Zuck. | pCt. | Dext. | pCt. | Zuck. | pCt. | Dext. | pCt. | Zuck. | pCt. | Dext. | pCt. | |
| *Thomson* | .. | 4 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Ann. de chim. et de phys. T. VI p. 216. 1817. Annals of Philosophy T. 10 p. 388. |
| *Polson* | .. | .. | .. | 4,8 | .. | .. | .. | 5,8 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 66 S. 320. |
| *Horsford* | .. | 0 | .. | 0 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Liebig's Annalen Bd. 58 S. 166. Mulder's Chem. d. Bieres S. 30. |
| *Proust* | .. | 5 | .. | 4 | .. | .. | .. | .. | .. | 15 | .. | 15 | .. | .. | .. | .. | Ann. de chim. et de phys. T. V p. 337. 1817. |
| *Peligot* | .. | 0 | .. | 7,2 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Ann. de chim. et de phys. 3ème sér. XXIX, 1. |
| *Boussingault* | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | 7,2 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Économie rurale. |
| *Payen* / *Persoz* | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | * | .. | * | .. | * | .. | * | Ann. de chim. et de phys. T. LIII p. 73. Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 32 S. 194. 1. Anm. *) – ohne Angabe d. Proc. |
| *Sace* | .. | 6 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Traité de chim. T. VI p. 508. 1857. |
| *Théod. de Saussure* | .. | .. | .. | .. | .. | 2,44 | .. | 3,46 | .. | .. | .. | .. | .. | 5,07 | .. | 7,91 | Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 32 S. 194. als Kleberzuck. u. als Kleberdextr. gefd. |
| *Mulder* / *Oudemans* | .. | 0 | .. | 5,5 | .. | 0 | .. | 4,5 | .. | 0,6 | .. | 5,8 | .. | 1.6 | .. | 6,2 | Mulder, Chemie des Bieres S. 151 u. 26, gefd. in Gerste wasserfr. 5,5, in Luftmalz 7,7, in Darrmalz 6,5 Dextrin. [1]) |
| *Mitscherlich* | .. | 0 | .. | 0 | .. | 0 | .. | 0 | .. | * | .. | * | .. | * | . | * | Lehrb. d. Chemie Bd. I Abth. I S. 368. 1844. *) ohne Angabe der Procente. |
| *Hermbstaedt* | .. | 4,7 | .. | 4,5 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Mulder's Chemie des Bieres S. 30. |
| *Einhof* | .. | 5,2 | .. | 4,6 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Berz. Lehrb. 3. Aufl. Bd. 7 S. 551 1838. |
| *W. Stein* | .. | 0 | .. | 6,5 | .. | .. | .. | .. | .. | 0 | .. | 7,5 | .. | .. | .. | .. | Polyt. Centralbl. 1860. S. 494 u. 575-578, gefd. in Gerste 6,5, in Luftmalz 7,5, in Darrmalz 8,2 Dextrin. |
| *Lermer* | .. | 0 | .. | 6,68 | .. | .. | .. | .. | .. | 2,03 | .. | 6,86 | .. | .. | .. | .. | Wittstein's Vierteljahrschr. f. Pharm. Bd. XII Heft I S. 21. 1863. |
| *Pillitz* u. Andere | .. | 2,71 | .. | 1,96 | .. | 1,60 | .. | 1,76 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. | Fresenius Zeitschr. d. anal. Chem. Heft I S. 61 fg. 1872. |

Die Zeichen der Nullen bedeuten die Behauptungen des Nichtvorhandenseins von Zucker und Dextrin.

1) Oudemans hat in Luftmalz wasserfrei 7,7, in Darrmalz 6,5 Dextrin, also 1,2 weniger als in Luftmalz gefunden.

Die wässerige Flüssigkeit wird nun filtrirt und lässt sich dann polarisiren, was vorher nicht der Fall ist; sie polarisirt nach rechts, enthält aber zwei Zuckerarten, eine nämlich, welche die Kupferprobelösung nicht reducirt und eine andere, welche dieselbe reducirt.

Die auf diese Weise gewonnene, die beiden Zuckerarten enthaltende, wässerige Lösung wird alsdann im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der verbliebene Rückstand mit 95 pCt. Alkohol heiss ausgezogen, hierbei gehen die beiden Zuckerarten in Lösung über, in welcher Lösung ebenso wie in dem kleinen verbleibenden Rückstande kein Dextrin enthalten ist. Hierauf wird die alkoholische Lösung so weit concentrirt, bis eine kleine Probe davon bei raschem Erkalten Zucker pulverförmig ausscheidet. Die so weit concentrirte Lösung lässt man hierauf langsam erkalten und behufs Ausscheidung des Zuckers in Ruhe stehen. Letzterer ist noch unrein und muss, um beide Zuckerarten von einander zu trennen und weiss zu erhalten, mehrmals in 95procentigem Alkohol und zuletzt in absolutem Alkohol kochend gelöst und umkrystallisirt werden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren werden, je nach der Qualität der gekeimten Gerste, etwa 0.6 pCt., bisweilen auch mehr an Ausbeute von dem krystallisirenden Zucker gewonnen.

Auch in gekeimtem Weizen ist krystallisirender Zucker enthalten und kann nach der beschriebenen Methode dargestellt werden.

Was die Eigenschaften des aus gekeimten Cerealien dargestellten, krystallisirenden Zuckers betrifft, so ist derselbe in reinem Zustande weiss, von süssem Geschmack, krystallisirt in regelmässigen Krystallen und reducirt die Kupferprobelösung nicht; auch ist dieser Zucker in seinem optischen Verhalten, sowie sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Rohrzucker identisch.

### b. Untersuchung auf Dextrin.

Das wiederholt mit 95 procentigem Alkohol ausgezogene Malzpulver wird bei 100° längere Zeit getrocknet. Von diesem stark ausgetrockneten Gerstenmalzpulver werden etwa 200 Gramme mit 500 Grammen kalten destill. Wassers angerührt, unter öfterem Umrühren etwa 1½ Stunde kalt digerirt und abfiltrirt. Hierauf werden die 200 Gramme Malzpulver noch ein zweites Mal mit 400 Grammen Wassers in derselben Weise behandelt und bekommt man von beiden filtrirten und zusammengemischten Auszügen etwa 400 Gramme Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird mindestens mit der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gefällt.

War das getrocknete Malzpulver durch das vorherige, mehrmalige Ausziehen mit 95 procentigem Alkohol nicht vollständig vom Zucker befreit, so ist der von der Fällung abgegossene und abfiltrirte Alkohol zuckerhaltig.

Der durch die Fällung mit Alkohol gebildete, weissflockige Niederschlag wird nach Absetzen und Abgiessen des Alkohols auf das Filter gebracht, nach Ablaufen des Alkohols nochmals in wenig kaltem Wasser, worin er leicht löslich ist, gelöst, und die Lösung noch einmal mit Alkohol gefällt und in gleicher Weise behandelt. Der Niederschlag ist behufs der Untersuchung auf Dextrin in Wasser zu lösen. Diese wässerige Lösung wird durch Tannin und auch mit basisch-essigsaurem Bleioxyd stark gefällt, aber von der Kupferprobelösung nicht roth reducirt. Wird die wässerige Lösung mit Barythydrat versetzt, so entsteht eine weissliche Trübung von phosphorsaurem Baryt, Kalk und Magnesia. Wenn man diese Trübung abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach sauer macht und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt, so entsteht ein weisser Niederschlag einer organischen Substanz und ist dieser Niederschlag im Ueberschuss von Essigsäure leicht löslich.

Aus den vorerwähnten chemischen Reactionen der wässerigen Lösung geht hervor, dass die organische Substanz, obgleich aus wässeriger Lösung mit Alkohol wie Dextrin fällbar, dennoch kein Dextrin ist.

Von mehreren meiner Untersuchungsmethoden, wodurch ich auf verschiedenen Wegen stets zu denselben Resultaten gelangt bin, habe ich die vorstehend beschriebene als die zweckmässigste Methode gefunden und zwar aus Gründen, die ich bei der Untersuchung der ungekeimten Gerste angeben werde.

Ausser dem krystallisirenden Zucker habe ich übrigens noch einige andere organische Körper, unter denen auch eine organische Säure, in den gekeimten und ungekeimten Cerealien gefunden. Auf dieselben werde ich später zurückkommen, bei welcher Gelegenheit ich auch die Ursache des Vorkommens des krystallisirenden Zuckers in den gekeimten Cerealien angeben werde.

---

## 59. W. Kühne: Ueber Indol aus Eiweiss.

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

Die interessante Abhandlung im vorigen Hefte dieser Berichte von M. Nencki[1]) über die Bildung von Indol bei der Pankreasverdauung veranlasst mich, einige Erfahrungen über die Beziehungen dieses wichtigen von Baeyer aus dem Indigblau erhaltenen Körpers zu den Eiweissstoffen an dieser Stelle mitzutheilen.

Cl. Bernard[2]) bemerkte zuerst die schön rothe Färbung, welche der Zersetzung überlassener Pankreassaft mit salpetrige Säure enthal-

[1]) Diese Ber. VII, 1593.
[2]) Supl. aux. Compt. rend. T. 1, 1856.

tender Salpetersäure annimmt, und ich beobachtete die gleiche Reaction wieder zur Zeit, als Baeyer[1]) sie als charakteristisch für das Indol erkannte. Es gelang mir auch durch Destillation von zersetztem Pankreassekrete oder von Verdauungsmischungen des Infuses der Drüse mit Eiweissstoffen, sowie durch Extraction mit Aether aus den nach Indol riechenden Massen die bekannte milchige, mit undeutlichen Krystallplättchen erfüllte Wasserlösung des Indols zu erhalten. Diese Lösungen gaben dagegen nicht die von Tiedemann und Smelin[2]) entdeckte Färbung mit Chlor- (oder Bromwasser), welche sofort nach der Zersetzung des Albumins durch die Pankreasfermente bemerklich wird, während sie einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn erst kirschroth, endlich dunkel braunroth färbten. An der Verdauungslösung beobachtete ich oft, dass Erwärmen auch mit Schwefelsäure, Salzsäure, selbst Essigsäure die rothe Färbung hervorrief. Wie sich später zeigte, rührt dies von einem zuweilen nicht unbeträchtlichen Gehalte an Nitriten her, da die Lösungen dann auch mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumstärke intensiv bläuten. Endlich bemerkte ich, dass die Färbung beim Erwärmen mit Kaliumnitrit und HCl stets am intensivsten und mehr zum Purpur neigend ausfiel, während reine salpetrige Säure nur eine gelbe Färbung hervorbrachte, die durch Salpetersäure, Schwefelsäure, selbst Essigsäure sofort in Roth, durch HCl in dunkles Violett umschlug. Letztere Reaction gab auch die, wie angegeben, isolirte Substanz und bei intensiveren Färbungen entstanden entsprechend farbige Niederschläge.

Sollten nun alle diese Reactionen auch für die Anwesenheit des Indols sprechen, das man auf diesem Wege kaum in hinreichenden Mengen rein für die Analyse zu gewinnen hoffen kann, so würden dieselben doch keineswegs die Entstehung des Indols aus dem Eiweiss beweisen, denn es finden sich noch zwei andere Quellen, denen der Körper entstammen könnte. Diese sind die Pankreasfermente selbst, woran die Lösungen reich sind und welche von den Eiweissstoffen sehr wesentlich abweichen und ferner niedere Organismen, meist Bacterien, welche niemals fehlen, wo die Indolreactionen eintreffen. Aus den ungeformten Fermenten könnte das Indol entstehen, weil sie nachweislich durch die organisirten verändert werden, und aus den Leibern der Organismen (Bacterien), weil deren Masse oft gross genug ist, um ihnen die winzige Produktion an Indol wohl zutrauen zu dürfen. Aber auch da, wo die sichtbaren Organismen nur in Spuren angetroffen werden, verdienen sie Berücksichtigung, weil sie nur den jeweils lebendigen Bestand entstehender und wieder schwindender Generationen vorzustellen brauchen. Ein Produkt der Pankreasver-

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. Supl. 7, S. 59.
[2]) Die Verdauung etc. Heidelberg 1831. S. 31 u. 32.

dauung ist das Indol sicher nicht, denn es ist mir mittelst vieler Methoden gelungen, die Eiweissstoffe der Wirkung sämmtlicher Pankreasfermente, und zwar nur dieser unter absoluter Fernhaltung aller organisirten Fermente, bei den für die Zersetzung günstigsten Verhältnissen wochenlang zu unterwerfen, ohne dass sich Spuren von Indol gebildet hätten. Da man die Eiweisszersetzung durch organisirte Fermente als Fäulniss bezeichnet, so fällt die Indolbildung bei der Pankreasverdauung in die Klasse der Fäulnisserscheinungen und als solche ist sie bereits von Bopp[1]) angedeutet, der unter den Produkten der Caseïnfäulniss einen Körper fand, welcher nach unseren jetzigen Erfahrungen unzweifelhaft identisch war mit der hier von Nencki erörterten Substanz.

Da Bopp[2]) schon bemerkte, dass beim Schmelzen von Albuminstoffen mit Aetzkali ein wie Faeces riechender, in seinem ganzen Verhalten mit dem bei der Caseïnfäulniss erhaltenen übereinstimmender Körper auftrete, eine Beobachtung, welche Hinterberger[3]) bei gleicher Behandlung der Harnsubstanzen bestätigte, so schien es mir, trotz aller Vorsicht in der Deutung der Indolbildung bei den Pankreasversuchen, doch sehr wahrscheinlich, dass das Indol ein Spaltungsprodukt des Albumins sei. Aus allen Eiweisskörpern kann man nun wirklich in beträchtlicher Menge ein Destillationsprodukt mit allen für das Indol erwähnten Reactionen erhalten. Statt das trockene Albumin (mit Alkohol und Aether gewaschenes, coagulirtes Albumin des Blutserums, Fibrin, auch käufliches Albumin), wie Bopp vorschrieb, mit gleichen Theilen Aetzkali zu schmelzen, habe ich mindestens das achtfache Gewicht des letzteren genommen und das Ganze stark befeuchtet in eisernen Schalen, denen eine abgesprengte Glasretorte als Helm aufgegypst wurde, äusserst langsam bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Man vermeidet so das heftige Schäumen und Uebersteigen der Masse und kann überdies ein nur nach Indol riechendes Destillat auffangen, nachdem schon manche andere vorangegangen sind, was dann geschieht, wenn der Retorteninhalt gelb geworden und in feinblasigem Schäumen begriffen ist. Nach dem Erkalten wird derselbe mit viel Wasser versetzt, von neuem destillirt und, um die letzten Antheile des Indols zu erhalten, endlich mit Wasser und Aether ausgeschüttelt. Je 25 Grm. Fibrin z. B. so behandelt, gaben, überall in den Röhren haftend, reichliche Mengen jener an Benzoësäure erinnernden Krystalle ausser der milchig trüben, stark alkalischen, wässrigen Lösung. Der Schmelzpunkt der Krystalle war indess so hoch, dass ich vorläufig noch an ihrer Identität mit dem

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 69, S. 81.
[2]) Desgl. S. 21.
[3]) Desgl. 71, S. 78.

nach Baeyer bei 52° schmelzenden Indol zweifeln muss, obwohl Beimengungen immerhin die Ursache davon sein können. Die so erhaltene, farblose Substanz, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, gab jedoch alle, für das Indol charakteristische Reactionen. Sie zerfloss mit Spuren von Aetherdämpfen, war leicht löslich in Alkohol, in heissem Wasser und verflüchtigte sich mit Wasserdämpfen; mit Alkohol und salpetriger Säure gab sie tief rothe Lösungen, welche beim Verdunsten prachtvolle, rothe, nadelförmige Krystalle hinterliessen. Das Verhalten zu salpetriger Säure in Gegenwart anderer Säuren war wie das des bei der Fäulniss erhaltenen Körpers, und die sich allmälig absetzenden, rothen Niederschläge lösten sich leicht in Alkohol, ebenso in conc. Schwefelsäure, in letzterer mit gesättigter Mennigfarbe[1]). Ein Versuch aus dem nach Baeyer durch verdünnte rauchende Salpetersäure erhaltenen Körper mit Alkalien beim Erwärmen wieder Indolgeruch und Kaliumnitrit zu erhalten, gelang übrigens nicht. Erhitzen mit HCl zersetzte offenbar, ganz wie Baeyer es vom Indol bemerkte, das Destillationsprodukt: die Lösung wurde eigenthümlich hellbraun. Vielleicht gelangt man mittelst derselben zur empfindlichsten Reaction auf Indol, da sich diese Lösungen mit Spuren reiner salpetriger Säure tief violett färben.

Nach dem Mitgetheilten wird ein dem Indol jedenfalls sehr nahe stehender Körper, wenn nicht die Muttersubstanz des Indigblaus selbst, bei der Eiweissfäulniss und aus dem Eiweiss durch schmelzendes Aetzkali gebildet. Dabei entstehen, wie bekannt, zugleich Leucin und Tyrosin, dieselben Körper, welche ohne Indol bei der Pankreasverdauung dann aber in Begleitung eines Nebenproduktes, das mit Cl und Br dunkelviolett wird, auftreten.

Zersetzt man Eiweiss mit siedenden Säuren, so treten Leucin und Tyrosin auf, wieder in Begleitung farbiger, violetter bis dunkelblauer Körper. Alle drei Zersetzungsweisen führen endlich immer zur vorgängigen Bildung von Peptonen. Ich habe mich überzeugt, dass bei längerem Sieden von Eiweiss mit überschüssigem Aetzkali neben sog. Proteintrioxyd (Mulder) stets Peptone erhalten werden, welche von den mit Magen-, Pankreas- und Darmsaft bei 40° C. und von den mit siedenden, mässig verdünnten Säuren erhaltenen nicht zu unterscheiden sind.

Dass Radziejewsky[2]) Indolreactionen mit dem Inhalte des Dünndarms, sowie mit den Destillaten oder Aetherextrakten der Faeces erhielt, kann trotz des Unvermögens des Pankreassaftes (und des Darmsaftes) Indol zu bilden nicht auffallen, weil beim Menschen und dem Fleischfresser in der Regel der ganze Darm mit grossen Mengen

---

[1]) Vergl. Nencki a. a. O. S. 1597.
[2]) Archiv v. du Bois Reymond u. Reichert 1870, S. 48.

niederer Organismen gefüllt ist, noch weniger weil, wie Hr. Tiegel[1]) im hiesigen Laboratorium fand, das Pankreas bei gesunden Hunden eine Hauptstation für die vermuthlich von ausserhalb bezogenen Bacterien ist.

Heidelberg, Physiologisches Institut, 10. Febr. 1875.

---

## 60. A. Bauer: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei.

(Eingegangen am 12. Februar; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

R. Hasenclever hat kürzlich einige Erfahrungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf mehr oder weniger reines Blei publicirt, welche mich veranlassten, diesem Gegenstande eine nähere Untersuchung zu widmen, mit welcher sich Hr. Peter v. Mertens beschäftigte und deren Resultate, die sich vorläufig nur auf Säure von 66° Bé. beziehen, ich in folgendem mittheile.

Zum Behufe dieser Untersuchung wurde eine Reihe von Bleilegirungen durch Zusammenschmelzen von reinem Blei mit den betreffenden Metallen dargestellt, die Zusammensetzung der Legirungen durch die Analyse festgestellt, dieselben dann in Platten von gleicher Dicke ausgewalzt, in einem geeigneten Apparate mit Schwefelsäure von 66° Bé. übergossen, erhitzt und die Temperatur beobachtet, bei welcher die Einwirkung stattfindet.

Der Apparat bestand in einem Kolben, welcher einige Centimeter über dem Boden eines Luftbades festgehalten wurde, dessen Seitenwände durch einen Glascylinder gebildet waren. Die Erhitzung des Kolbens geschah somit durch die auf den Boden des Luftbades wirkende Gasflamme ganz gleichförmig; die Temperatur wurde durch ein in die im Kolben befindliche Schwefelsäure tauchendes Thermometer bestimmt.

Bei jedem der Versuche wurde ein gleich grosses Gewicht der betreffenden Legirung und eine gleich grosse Menge Schwefelsäure angewendet.

Die Beobachtung zeigte, dass die Einwirkung auf verschiedene Bleilegirungen in verschiedener Weise erfolgt. Auf einige derselben findet dieselbe langsam und stetig unter Entwicklung von Wasserstoff und schwefliger Säure statt, auf andere jedoch plötzlich und stürmisch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Wasserstoff nebst Schwefelabscheidung, wie dies auch von Hasenclever für reines Blei beobachtet wurde.

Auf die Art der Einwirkung sowohl, wie auf die Temperatur, bei welcher sie stattfindet, ist nach den vorliegenden Untersuchungen

---

[1]) Virchow's Archiv 60, S. 458.

nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung der Legirung von Einfluss, so dass ein und dasselbe, in verschiedenen Mengenverhältnissen angewendete Metall verschiedene Resultate darbietet.

Endlich ist auf den Vorgang der Zersetzung des Bleies durch Schwefelsäure auch die Reinheit der angewendeten Säure massgebend; denn es steigt die Zersetzungstemperatur, wenn die Schwefelsäure Bleisulfat aufgelöst enthält.

Die einzelnen Resultate sind folgende.

### I. Reines Blei.

Werden 0.2 Gr. reines Blei mit 50 CC. Schwefelsäure von 66° Bé. erwärmt, so tritt erst bei circa 175° C. eine namhafte Gasentwicklung ein, welche sich bei 190° C verstärkt; bei 230—240° aber wird plötzlich das ganze Blei in Bleisultat verwandelt, welches sich in der Schwefelsäure löst. Bei dieser plötzlichen Zersetzung treten schweflige Säure und Wasserstoff unter Schwefelabscheidung auf.

### II. Legirung von Blei und Wismuth.

a. Mit 10 pCt. Wismuth. Die Einwirkung beginnt bei 150° C. und erfolgt langsam und ruhig bis 190° C., bei welcher Temperatur alles Metall zersetzt ist.

b. Mit 4 pCt. Wismuth. Die Zersetzung erfolgt rascher, als bei der zehnprocentigen Legirung, und ist bei 130—140° C. beendet.

c. Mit 0.73 pCt. Wismuth. Die Zersetzung erfolgt plötzlich und vollständig bei 160° C.

### III. Legirung von Blei und Antimon.

a. Mit 10 pCt. Antimon. Diese Legirung zersetzt sich langsam und stetig, eine stärkere Einwirkung beginnt bei 190° C., und das Ende der Zersetzung liegt zwischen 230—240° C.

b. Mit 5 pCt. Antimon. Diese Legierung zersetzt sich ebenfalls langsam. Die stärkere Einwirkung beginnt bei 180—190° C., das Ende der Zersetzung liegt bei 220—225° C.

c. Mit 1 pCt. Antimon Auch hier ist die Zersetzung eine langsame, aber eine namhafte Gasentwickelung ist erst bei 250° C. zu bemerken und erst bei 280° C. ist die Zersetzung beendigt.

### IV. Blei-Arsen-Legirung, enthaltend 10 pCt. Arsen.

Diese Legirung verhält sich der zehnprocentigen Antimonlegirung sehr ähnlich. Der Zersetzungsprocess ist ein langsamer und findet bei 240° sein Ende.

### V. Legirung von Blei und 1 pCt. Kupfer.

Dieselbe verhält sich ähnlich wie die einprocentige Antimonlegirung: bei 250° C. beginnt eine stärkere Einwirkung und bis 280° C. ist alles Metall gelöst.

VI. Legirung von Blei und Platin.

a. Mit 10 pCt. Platin. Die Zersetzung ist eine langsame und unvollständige, ihr Ende liegt bei 280° C.

b. Mit 2 pCt. Platin. Die Zersetzung ist plötzlich und vollständig, und zwar bei einer Temperatur, die zwischen 260—280° C. liegt.

VII. Legirung von Blei und 10 pCt. Zinn.

Der Zersetzungsprocess dieser Legirung ist dem des reinen Bleies sehr ähnlich; die Zersetzung erfolgt plötzlich bei circa 200° C.

Die Versuche gestatten allerdings noch keine endgiltigen Schlüsse und müssen noch auf eine grössere Reihe von Legirungen ausgedehnt, und mit Schwefelsäure von geringerer Concentration durchgeführt werden.

Es geht aber aus denselben immerhin hervor, dass geringe Beimengungen von Antimon und Kupfer das Blei gegen Schwefelsäure widerstandsfähiger machen, während Wismuth entschieden als eine schädliche Beimengung zu betrachten ist.

---

## 61. F. L. Sonnenschein: Ueber die Umwandlung des Strychnin's in Brucin.

(Eingegangen am 19. Febr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die nähere Betrachtung der Zusammensetzung, welche einzelne, in verschiedenen Pflanzen nachgewiesene Alkaloïde zeigen, führt darauf, dass bei den in einer und derselben Pflanzenspecies vorkommenden Basen meist ein gewisser Zusammenhang bezüglich ihrer Constitution unter denselben sich ausspricht.

So sehen wir, dass das aus *Conium maculatum L.* dargestellte Conydrin, $C_8H_{17}NO$, durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in eine in derselben Pflanze vorkommende Basis, Coniin $C_8H_{15}N$, und $2H_2O$ zerfällt, so dass man das Conydrin als das Hydrat des Coniins betrachten könnte.

Von den zahlreichen Opiumbasen (*Papaper somniferum L.*) sind vier zu einer homologen Reihe vereinigt, während mehrere andere derselben als isomer zusammenzustellen sind.

Die Chinabasen, von verschiedenen *Cinchona*-Arten, zerfallen in zwei isomere Gruppen, von welchen die eine 1 Sauerstoff mehr als die andere enthält, also als ein höheres Oxyd der letzteren zu betrachten wäre.

Das Harmalin (*Pegunum Harmala L.*), $C_{13}H_{14}N_2O$, unterscheidet sich von dem in derselben Pflanze vorkommenden Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, nur durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoff. Durch Behandlung des in Alkohol gelösten salpetersauren Harmalin's mit

Chlorwasserstoffsäure kann dasselbe in Harmin umgewandelt werden, wobei 1 At. Sauerstoff aufgenommen und 1 Wasser ausgeschieden wird, $C_{13}H_{14}N_2O + O = C_{13}H_{12}N_2O + H_2O$.

In verschiedenen *Strychnos* Arten kommen 2 Basen vor: Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Diese fast stets zusammen vorkommenden Basen sind bis dahin nur dieses Vorkommens wegen in Zusammenhang gebracht worden. Die seit längerer Zeit in meinem Laboratorium fortgesetzen Arbeiten über das Verhalten von Pflanzenbasen haben neuerdings einen Zusammenhang in der Zusammensetzung der beiden Basen ergeben und gezeigt, dass Brucin willkürlich in Strychnin umgewandelt werden kann.

Wird die Formel des Brucins mit der dem Strychnin zukommenden verglichen so findet sich, dass erstere durch Aufnahme von 4 Sauerstoff und Ausscheidung von 2 Wasser und 2 Kohlensäure in letztere umgewandelt wird.

$$\begin{array}{lll}
\text{Brucin} \ldots\ldots & & C_{23}H_{26}N_2O_4 \\
+\ 4O & & \quad\quad\quad\quad\ \ O_4 \\
\hline
-\ 2 & \left\{\begin{array}{l} H_2O \\ CO_2 \end{array}\right. & \begin{array}{l} C_{23}H_{26}N_2O_8 \\ C_2\ \ H_4\ \ \ \ \ \ O_6. \end{array} \\
\hline
\text{Strychnin} \ldots\ldots & & C_{21}H_{22}N_2O_2.
\end{array}$$

Diese Umwandlung kann auf folgende Weise[1]) bewerkstelligt werden:

Brucin wird mit dem vier- bis fünffachen Gewicht verdünnter Salpetersäure in einem Kolben gelinde erwärmt. Hierbei tritt, unter gleichzeitiger Rothfärbung der Masse, eine ziemlich starke Gasentwicklung ein. Die Gegenwart der Kohlensäure unter diesen Gasen wird dadurch bewiesen, dass dieselben in einem Gemisch von Chlorbaryum und Ammoniak einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt hervorbringen.

Wird die rothe Lösung nach dem Eindicken im Wasserbade mit Kali im Ueberschuss vermischt und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem freiwilligen Verdunsten des letzteren eine röthlich gefärbte Masse zurück, die einen rothen Farbstoff, ein gelblich gefärbtes Harz und eine Base enthält, welche durch Lösen in Säuren und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann. Dieselbe hat den äusserst bittern Geschmack und die übrigen Eigenschaften des Strychnins, giebt auch die charakteristischen Reactionen mit Kaliumchromat, Ceroxyduloxyd und Schwefelsäure, liefert mit Chlor die schwerlösliche Chlorverbindung und die entsprechenden Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet feine, seidenglänzende Nadeln,

---

[1]) Dieselbe wird auch noch durch passende Einwirkung anderer oxydirender Körper, als Kaliumchromat etc., hervorgebracht.

welche 9.20 pCt. Chlor enthielten; das chlorwasserstoffsaure Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2HCl$, verlangt 9.58 pCt.

Die Umwandelbarkeit des Brucins in Strychnin ist nicht nur von allgemeinerem Interesse, sondern dürfte auch in practischer Beziehung Beachtung verdienen wie folgender Vorfall zeigt.

Mein Assistent, Herr Brand, gab im vorigen Semester dem stud. pharm. Wetter zur Uebung in toxikologischen Untersuchungen ein Gemisch, welches unter andern Bleinitrat und Brucin enthielt. Wetter wandte zur Ausscheidung der Pflanzenbasen das Stass-Otto'sche Verfahren an und schied eine Base aus, welche nicht, wie erwartet wurde, die Reactionen auf Brucin, sondern die auf Strychnin zeigte. Eine mögliche Verunreinigung des verwendeten Brucins mit Strychnin wurde durch genaue Versuche als nicht vorliegend erwiesen, bis denn die den beiden Herren auffallende Erscheinung auf die vorhin erwähnte Weise durch mich Aufklärung fand.

Vorstehender Vorfall zeigt auf's Neue, dass bei toxikologischen Untersuchungen die aus andern Gründen schon als unzweckmässig erkannte Verwendung von Salpetersäure zu vermeiden ist.

Ausser aus den vorstehenden geht auch noch aus andern Untersuchungen ein Zusammenhang zwischen den beiden Strychnosbasen hervor. Wird nämlich Strychnin mit der wässrigen Lösung einer starken, fixen Basis, als Baryt, Kali oder Natron längere Zeit, d. i. mehrere Monate lang, in einem zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade erhitzt, so tritt eine Veränderung bei demselben ein. Unter den auftretenden Produkten befindet sich, ausser verschiedenen färbenden Substanzen, ein dem Brucin in mancher Beziehung, namentlich in seinem Verhalten gegen Salpetersäure, sich ähnlich verhaltender Körper, der ausserdem ausserordentlich reducirend wirkt, so z. B. Silber spiegelnd niederschlägt und durch Erwärmen mit Platinchlorid unter Ausscheidung des Metalls dem Amin ähnliche, schön violett tingirende Verbindungen erzeugt.

Vorstehende Untersuchungen werden noch fortgesetzt.

Schliesslich verfehle ich nicht den sich für diese Arbeiten thatsächlich interessirenden Herren, namentlich dem Herrn Friedländer, hiermit meine Anerkennung auszusprechen.

Berlin, den 10 Januar 1875.

## 62. Victor Meyer und J. Locher: Ueber neue Bildungsweisen des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 19. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die fast allgemein gültige Regel, dass bei Reduction von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure aus jeder Nitrogruppe eine Amidogruppe wird, ist bisher nur an solchen Nitrokörpern geprüft worden, welche an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe enthalten. Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Nitroverbindungen, bei welchen an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom noch eine zweite Nitrogruppe, oder ein anderes Stickstoffsauerstoffradikal befindlich ist, lagen bisher keine Versuche vor. Die folgenden Beobachtungen zeigen, dass für solche Fälle die für die Reduction der Nitrokörper sonst bestehende Regel nicht, oder wenigstens durchaus nicht allgemein gültig ist.

### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitropropan.

Das Dinitropropan $CH_3 - C(NO_2)_2 - CH_3$ wurde vor kurzem [1]) von uns aus dem Propylpseudonitrol in Form von weissen, kampherartigen, bei 59° schmelzenden Krystallen erhalten. Bringt man die zerkleinerten Krystalle in ein Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure, so tritt nach einiger Zeit eine Reaction von nicht zu mässigender Heftigkeit ein, bei welcher ein grosser Theil des Produktes verloren geht. Um die Reaction zu untersuchen, wandten wir verdünnte Salzsäure an und operirten in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben. Die Reaction beginnt nach kurzer Zeit von selbst; während ihres Verlaufes wurde der Kolben fortdauernd umgeschüttelt und durch zeitweiliges Eintauchen in kaltes Wasser dafür gesorgt, dass der Inhalt nicht in's Sieden kommen konnte. Nach wenigen Minuten ist dann die Reaction glatt und ohne die geringste Färbung der Masse verlaufen. Das Dinitropropan ist verschwunden und die salzsaure Lösung bleibt auf Zusatz von mehr Wasser vollkommen klar. Die vom unangegriffenen Metalle abgegossene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn befreit und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb eine reichliche Krystallisation, welche aus salzsaurem Hydroxylamin bestand. Das von einer Spur Eisenchlorid durch Abwaschen mit etwas Aether-Weingeist befreite Salz war sogleich chemisch rein. Es löste sich in Alkohol und die alkoholische Lösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt; es war also keine Spur Ammoniak entstanden. Die wässrige Lösung des Salzes reducirte Fehling'sche Lösung in der Kälte und gab mit Quecksilberchlorid und einem Tropfen Kali versetzt einen dicken,

[1]) Diese Berichte VII, S. 1616.

schwarzen Niederschlag. Die Analyse, bei welcher auch auf Kohlenstoff Rücksicht genommen wurde, ergab dessen Abwesenheit und folgenden Wasserstoff und Chlorgehalt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Cl | 51.08 | 50.66 |
| H | 5.76 | 5.89. |

Das organische Reductionsprodukt des Dinitropropans ist Aceton. Um dasselbe zu isoliren, wurde eine neue Portion in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt, und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit destillirt. Die ersten Wassertropfen, welche übergingen, zeigten intensiv den Geruch des Acetons, welches daraus leicht durch Sättigen mit Potasche in Substanz als leichte, obenauf schwimmende Oelschicht isolirt werden konnte. Dasselbe besass die Flüchtigkeit, den Geruch und die Beweglichkeit des Acetons, war in Wasser leicht löslich, nicht aber in einer Pottaschelösung. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron erhitzte es sich fast bis zum Sieden, und die Mischung erstarrte alsdann zu einem Brei der blendend weissen, für das acetonschwefligsaure Natrium charakterischen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Analyse derselben ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Na | 14.20 | 14.69. |

Sonach geht das Dinitropropan bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Hydroxylamin und Aceton über:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ C(NO_2)_2 \\ \vdots \\ CH_3 \end{array} + H_8 = \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_3 \end{array} + 2NH_3O + H_2O$$

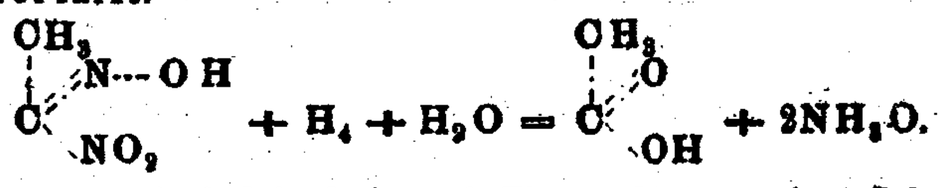
Die Reaction ist eine sehr glatte; das einzige Nebenprodukt, das wir bemerkt haben, ist eine kleine Menge eines Gases, das während der Reduction entweicht, und das sich als Stickoxydul erwies.

Wir haben diesen Versuch mehrfach wiederholt und immer das Hydroxylamin sogleich vollkommen rein, absolut frei von Ammoniak erhalten. Es ist auffallend, dass das Hydroxylamin, das ja durch nascirenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt wird (Natriumamalgam wirkt auf Hydroxylaminsalze unter stürmischer Ammoniakentwicklung ein), bei dieser Reaction nicht im mindesten weiter angegriffen wird. Uebrigens wird von der Zinn- und Salzsäuremischung in der Reaction durchaus kein freier Wasserstoff entwickelt, denn als wir in einem Versuch, der in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt wurde, das auftretende Gas sorgfältig und vollständig auffingen, erhielten wir nur die schon erwähnte kleine Menge von Stickoxydul.

**Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Aethylnitrolsäure.**

Reducirt man Aethylnitrolsäure mit Zinn und Salzsäure und destillirt zur Gewinnung der gebildeten Base das Produkt mit Natronlauge, so erhält man nur Ammoniak. Wir glaubten nach diesem, schon vor längerer Zeit erhaltenen Ergebnisse anfänglich, dass Zinn und Salzsäure in gleicher Weise auf Aethylnitrolsäure einwirken, wie Natriumamalgam, welches nach den Versuchen des Einen von uns [1]) die Aethylnitrolsäure in Ammoniak, salpetrige Säure und Essigsäure spaltet. Seitdem wir nun aber die Aethylnitrolsäure als ein Derivat des Hydroxylamins erkannt haben [2]), war es uns wahrscheinlich, dass bei der Reduction derselben auch Hydroxylamin entstehen werde; es konnte das bei der Destillation mit Natronlauge erhaltene Ammoniak sehr wohl, wenigstens theilweise durch Zersetzung ursprünglich gebildeten Hydroxylamins entstanden sein.

Wir haben nun gefunden, dass, wenn man die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Aethylnitrolsäure in geeigneter Weise vornimmt, die Säure alsdann ganz glatt in Hydroxylamin und Essigsäure zerfällt:



$$CH_3C(N{\cdots}OH)(NO_2) + H_4 + H_2O = CH_3C(O)(OH) + 2NH_3O.$$

Bringt man Aethylnitrolsäure mit Zinn und concentrirter Salzsäure zusammen, so geräth die Mischung in stürmisches Sieden, so dass ein Theil der Nitrolsäure unter Bildung von rothen Dämpfen zerfällt und die Entstehung von Nebenprodukten nicht vermieden werden kann. Auf folgende Weise aber lässt sich die Umsetzung glatt und ohne irgendwie heftige Reaction erzielen. Aethylnitrolsäure wird in möglichst wenig schwach erwärmtem Wasser gelöst, und die Lösung rasch abgekühlt, wobei die Säure sich als Brei feiner Nadeln abscheidet. In diesen Brei bringt man überschüssiges, granulirtes Zinn und fügt nun sehr langsam und nur tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu; jeder Tropfen bewirkt eine unter lebhafter Erwärmung stattfindende Reaction, die aber nicht stürmisch wird und weder Aufkochen noch Gasentwicklung zur Folge hat; durch fortdauerndes Umschwenken bewirkt man die Berührung der Ingredienzien. Sobald weiterer Salzsäurezusatz keine Erwärmung mehr hervorbringt, ist die Reaction beendet, denn eine Probe der Flüssigkeit, mit Aether geschüttelt, gibt nun an diesen keine Aethylnitrolsäure mehr ab, deren lange, characteristische Prismen leicht, selbst bei Anwesenheit von nur Spuren, erkannt werden können. Man verdünnt nun mit viel Wasser,

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 480.
[2]) Ibid. VII, 1140.

giesst vom Zinn ab und destillirt die gebildete Essigsäure mit Wasser über. Aus dem Destillat erhält man auf bekannte Weise eine reichliche Quantität von essigsaurem Silber, welches nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurde:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Ag | 64.67 | 64.52. |

Die salzsaure Flüssigkeit, von welcher die Essigsäure abdestillirt ist, wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und eingedampft. Es hinterbleibt salzsaures Hydroxylamin, wie im vorigen Versuche durch eine Spur Eisenchlorid gelb gefärbt, welche Verunreinigung leicht durch Abwaschen mit Aether entfernt wird. Das salzsaure Hydroxylamin ist alsdann vollkommen rein. Seine wässrige Lösung gibt die characteristischen Reactionen mit Kupfer und Quecksilbersalzen, seine alkoholische Lösung wird durch Platinchlorid nicht getrübt. Auch hier ist also keine Spur von Ammoniak gebildet. Die Analyse ergab:

| | Berechnet für $NH_3O.HCl$. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Cl | 51.08 | 50.99. |

Die Ausbeute an Hydroxylamin ist sehr günstig; aus 2 Gr. Aethylnitrolsäure erhält man 2,2 Gr. trocknes salzsaures Hydroxylamin, während die Theorie 2,7 Gr. erfordert.

Man sieht, dass bei der Reduction dieser stickstoffreichen Nitrokörper die Nitrogruppen nicht durch $NH_2$ ersetzt werden, dass vielmehr der Stickstoff als Hydroxylamin austritt und an Stelle der entfernten Stickstoffaffinitäten ebenso viel Sauerstoffvalenzen treten.

In nicht ganz so einfacher Weise wie die eben beschriebene Reaction verläuft die Reduction des Nitroforms mit Zinn und Salzsäure. Die sehr heftige Reaction wurde dadurch gemildert, dass man die wässrige Lösung desselben[1]) tropfenweise zu einer Mischung von Zinn und verdünnter Salzsäure fliessen liess. Als Produkte der Reaction konnten wir nachweisen: Salmiak, salzsaures Hydroxylamin, Blausäure, etwas Stickoxydul und eine flüchtige Silberlösung reducirende Substanz (vielleicht Ameisensäure); hiernach scheinen die beiden für die Reduction der Nitrokörper bekannten Reactionen hier neben einander zu verlaufen; Hydroxylamin und Ameisensäure würden ihre Entstehung einer im Sinn der obigen Reductionen verlaufenden Umsetzung verdanken, während Ammoniak und Blausäure wohl als die Zersetzungsprodukte zuerst gebildeten Triamidomethans zu betrachten sind, das sich durch Anhydramidbildung nach folgender Gleichung spaltet:

$$CH(NH_2)_3 = 2NH_3 + CHN$$

[1]) Statt des freien Nitroforms wandten wir dessen leichter darstellbares Ammoniaksalz an, nachdem ein Vorversuch uns gezeigt hatte, dass auch freies Nitroform bei der Reduction reichlich Ammoniak liefert.

und welches Triamin überhaupt nicht beständig zu sein scheint, da ja aus Chloroform und Amoniak ebenfalls statt seiner sein Anhydramid, die Blausäure gebildet wird.

## 63. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Einwirkung der Säuren auf nitrirte Fettkörper.

Geuther[1]) hat vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, dass das Nitroäthan durch wässrige phosphorige Säure bei 100° in Essigsäure und Ammoniak übergeführt wird. Diese Reaction hat der Eine von uns[2]), gestützt auf das Verhalten des Nitroäthans gegen Schwefelsäure, (wobei es in Essigsäure und Hydroxylamin zerfällt) so erklärt, dass die phosphorige Säure, wie andre Säuren, zunächst die Spaltung des Nitroäthans in Essigsäure und Hydroxylamin bewirke, welches letztere durch die phosphorige Säure zu Ammoniak reducirt wird. Als weitere Stütze für diese Erklärung schienen zwei Versuche angezeigt: erstens war nachzuweisen, dass überhaupt wässrige Säuren bei 100° das Nitroäthan in Hydroxylamin und Essigsäure spalten, und zweitens zu beweisen, dass phosphorige Säure unter diesen Umständen das Hydroxylamin in Ammoniak verwandelt. Die Richtigkeit beider Voraussetzungen hat sich mit Leichtigkeit darthun lassen.

Erwärmt man Nitroäthan mit dem doppelten Volum gewöhnlicher, wässriger Salzsäure (spec. Gew. 1.14) auf 100°, so geht es vollständig in Essigsäure und salzsaures Hydroxylamin über. Rascher verläuft diese Reaction bei 130—150°; in kurzer Zeit ist die ölige Nitroäthanschicht verschwunden, und das Rohr ist mit einer prachtvollen Krystallisation von reinem, salzsauren Hydroxylamin erfüllt. Aus 3.5 Gr. Nitroäthan wurden 2.4 Gr. des vollkommen reinen Salzes erhalten. Dasselbe gab die charakteristischen Reactionen des Hydroxylamins, seine alkoholische Lösung wurde durch Platinchlorid nicht getrübt, es war also keine Spur von Ammoniak gebildet.

Es wurde nun weiter eine wässrige Lösung von reinem, salzsauren Hydroxylamin mit wässriger phosphoriger Säure einige Zeit gekocht. Alsbald enthielt die Lösung bedeutende Mengen von Salmiak, welcher durch die bekannten Reactionen charakterisirt und durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung als Doppelsalz isolirt wurde[3]).

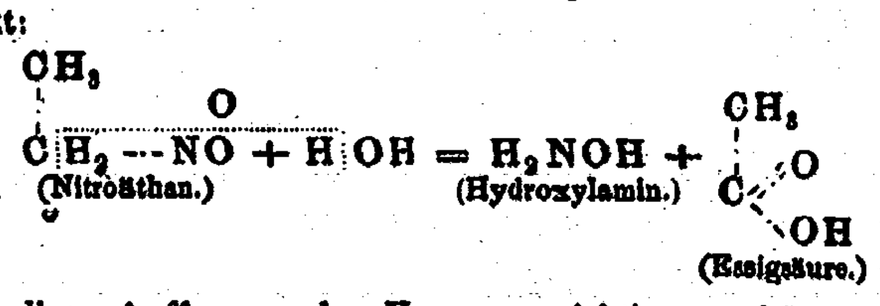
---

[1]) Diese Berichte VII, 1620.

[2]) Diese Berichte VIII, S. 29.

[3]) Wir erlauben uns bei dieser Gelegenheit eine eigenthümliche Beobachtung über die Einwirkung des Wasserstoffgases auf Hydroxylamin mitzutheilen. Eine salzsaure Lösung von Hydroxylamin wird durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, auch nicht, wenn man ihr fein vertheiltes Platin zusetzt. Vermischt man aber die salzsaure Hydroxylaminlösung mit etwas wässrigem Platinchlorid und setzt sie darauf der Einwirkung von Wasserstoffgas aus, so wird, während das Platin durch den Wasserstoff in bekannter Weise metallisch abgeschie-

Die Spaltung des Nitroäthans in Hydroxylamin und Essigsäure hat der Eine von uns (a. a. O.) durch folgendes Reactionsschema ausgedrückt:




Ist diese Auffassung des Vorganges richtig, so können offenbar nur primäre Nitrokörper in dieser Weise reagiren, während die secundären einer glatten Umsetzung im gleichen Sinne nicht zugänglich sein können. Um daher die Richtigkeit der Auffassung zu prüfen, wurden folgende 4 Parallelversuche angestellt. Etwa gleiche Mengen von Nitromethan, Nitroäthan, primärem Nitropropan und secundärem Nitropropan wurden mit dem doppelten Volum Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich das verschiedene Verhalten der primären und des secundären Nitrokörpers auf den ersten Blick. Alle drei primären Nitrokörper waren im gleichen Sinne verändert: Die Röhreninhalte bildeten farblose Flüssigkeiten, welche mit prachtvollen, messbaren Krystallen von salzsaurem Hydroxylamin durchsetzt waren; das Nitromethan hatte dabei Ameisensäure, das Nitroäthan Essigsäure, das primäre Nitropropan Propionsäure geliefert, welche letztere auf der gesättigten Salzlösung als ölige Schicht schwamm. Die gebildeten Fettsäuren wurden mit Wasser überdestillirt und die Ameisensäure als Bleisalz, die Essigsäure und die Propionsäure als Silbersalze analysirt:

| Berechnet für ameisens. Blei. | | Gefunden. |
|---|---|---|
| Pb | 69.70 | 69.76 |
| **Berechnet für essigs. Silber.** | | **Gefunden.** |
| Ag | 64.67 | 64.32 |
| **Berechnet für propions. Silber.** | | **Gefunden.** |
| Ag | 59.67 | 59.33. |

den wird, das Hydroxylaminsalz in Salmiak verwandelt. Diese Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unvollständig. Lässt man aber im Wasserbade Wasserstoffgas auf eine mit Platinchlorid vermischte, salzsaure Hydroxylaminlösung einwirken, so ist nach einiger Zeit das Hydroxylamin verschwunden und vollständig in Salmiak umgewandelt. Man kann diesen Versuch einfach unter Anwendung von nicht mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Wasserstoffgas so anstellen, dass man die Reduction in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork vornimmt, welcher einerseits mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffapparat verbunden, andrerseits (nachdem die Luft verdrängt) verschlossen worden ist, so dass das Wasserstoffgas sich nur in dem Maasse, als es verbraucht wird, entwickeln kann. Nach eintägigem Erwärmen wurde der Wasserstoff durch $CO_2$ verdrängt und der Kolbeninhalt untersucht. Derselbe bestand nur aus Platin und einer wässrigen Lösung von Salzsäure und Chlorammonium.

Ganz verschieden verhielt sich unter diesen Bedingungen das secundäre Nitropropan. Die damit beschickte Röhre enthielt nach dem Erhitzen eine schwarze, theerige, halb verkohlte Masse. Die Flüssigkeit war von einer grossen Menge humusähnlicher Flecken erfüllt. Destillirt gab sie eine kleine Menge eines acetonartigen, sich mit saurem schwefligsauren Natron verbindenden, öligen Körpers, und eingedampft hinterliess sie anstatt der in den übrigen Versuchen erhaltenen schönen Krystallisationen des salzsauren Hydroxylamins eine schwarzbraune Schmiere, welche eine grosse Menge von Salmiak enthielt. Unterhalb 150° (bei 130°) ist wässrige Salzsäure ohne Einwirkung auf den secundären Nitrokörper. Während also die primären Nitrokörper mit wässriger Salzsäure glatt in Fettsäuren und Hydroxylamin zerfallen, ist das secundäre Nitropropan, in völliger Uebereinstimmung mit unserer Voraussetzung einer derartigen glatten Spaltung nicht fähig, sondern wird unter den gleichen Bedingungen in humusähnliche Massen verwandelt.

Versuche, mit denen wir beschäftigt sind, werden darüber zu entscheiden haben, ob und unter welchen Bedingungen auch die secundären Nitrokörper mit verdünnten Säuren glatte Reaction zeigen.

Zürich, Februar 1875.

---

## 64. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

(Erste Mittheilung).

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich hat Hr. Kolbe [1]) die Ansicht aufgestellt, dass Glycocyamin und Kreatin als einfache Substitutionsprodukte des Harnstoffs zu betrachten seien. Glycocyamin, sagt er, ist Harnstoff, welcher an Stelle eines seiner typischen Wasserstoffatome das Radical der Amidoessigsäure (des Glycocolls), nämlich: $CH_2(H_2N)CO$ enthält; das Kreatin ist Harnstoff, in welchem dieselbe Stelle vom Radical der Methylamidoessigsäure (des Sarkosins), nämlich $CH_2(CH_3.HN)CO$ eingenommen wird, wie folgende Formeln versinnlichen:

$$\underbrace{CH_2(H_2N)C\left.\begin{matrix}OH_2N\\O\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Glycocyamin.}} \qquad \underbrace{CH_2(H.CH_3.N)C\left.\begin{matrix}OH_2N\\O\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Kreatin.}}$$

Da die von mir vor einiger Zeit als Benzkreatin beschriebene Base [2]), (für welche ich jedoch fortan den passenderen Namen Benz-

---

[1]) Journ. prakt. Chem. Neue Folge I, 808.
[2]) Diese Ber. III, 708 u. VII, 574.

glycocyamin in Anwendung bringen möchte) eine dem Glycocyamin bez. Kreatin ähnliche Constitution besitzt, so müsste derselben in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht die Formel

$$C_6 H_4 (H_2 N) \left.\begin{matrix} CO H_2 N \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} N$$

zukommen, wonach sie also als Harnstoff erscheint, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Amidobenzoxyl, nämlich $C_6 H_4 (H_2 N) CO$ ersetzt ist, und zwar durch Metamidobenzoxyl, indem sich diese Verbindung von der gewöhnlichen (Metamidobenzoësäure) ableitet.

Selbstverständlich konnte diese Frage nur auf dem Wege des Experiments entschieden werden, und ich habe deshalb zu diesem Zwecke die nachstehenden Versuche angestellt, deren Resultate jedoch, wie ich sofort bemerken will, der Anschauung des Hrn. Kolbe nicht günstig sind. Es ist mir nämlich gelungen das Radical der Metamidobenzoësäure für 1 Atom Wasserstoff des Harnstoffs einzuführen, allein die so entstehende Verbindung zeigte sich von dem Benzglycocyamin durchaus verschieden, und dürfte überhaupt wohl nur mit Unrecht den kreatinartigen Verbindungen zugezählt werden. Ich bezeichne sie als

Metamidobenzoxylharnstoff. $CO . H_3 . C_6 H_4 (H_2 N) CO . N_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung bin ich von dem Metanitrobenzoxylharnstoff ausgegangen, welchen ich ganz auf dieselbe Weise erhielt wie Hr. Zinin den Benzoxylharnstoff [1]), nämlich durch Einwirkung von Metanitrobenzoxylchlorid auf Harnstoff. Durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser oder Alkohol, mit Anwendung von Thierkohle gereinigt, bildet derselbe sehr schwer lösliche, zarte, rhombische Blättchen von fast ganz weisser Farbe. Wird dieser Metanitrobenzoxylharnstoff mit überschüssigem, wässrigen Schwefelammonium zum Kochen erhitzt, so wird er sofort zu Metamidobenzoxylharnstoff reducirt, welch' letzterer nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, zugleich mit abgeschiedenem Schwefel, im Rückstand verbleibt, und von diesem mit Leichtigkeit durch Ausziehen mit kochendem Wasser getrennt werden kann. Die kochend heiss filtrirten Auszüge erstarren beim Erkalten zu einem Brei weisser Krystalle, die zur vollständigen Reinigung noch einmal aus kochendem Wasser umzukrystallisiren sind. So erhalten bildet der Amidobenzoxylharnstoff feine, weisse, glänzende, schwach bitter schmeckende Nadeln, welche, ebenso wie in heissem Wasser, auch in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind, von Aether aber fast gar nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen auf beiläufig 200° verwandelte

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. XCII, 408.

er sich unter Ammoniakentwicklung in eine neutrale, unlösliche Substanz. Den Säuren gegenüber spielt er die Rolle einer einsäurigen Base. Allerdings ist derselbe auch in Kalilauge leicht löslich, jedoch wird er schon durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden. Versetzt man die letztere mit Quecksilberchlorid, so entsteht wie beim gewöhnlichen Harnstoff ein weisser Niederschlag.

### Salzsaurer Metamidobenzoxylharnstoff.

$$CO.H_3.C_6H_4(H_2N)CO.N_2,HCl + H_2O.$$

Man erhält diese Verbindung durch Auflösen des Metamidobenzoxylharnstoff in lauwarmer, verdünnter Salzsäure, worauf sie sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln fast vollständig abscheidet.

### Platinsalz.

$$(CO.H_3.C_6H_4(H_2N)CO.N_2,HCl)_2,PtCl_4 + H_2O.$$

Versetzt man die wässrige Lösung der vorigen Verbindung mit Platinchlorid, so erhält man dieses Doppelsalz, je nach dem es langsam oder rasch auskrystallisirt, entweder in vier- und sechsseitigen Blättchen oder in kleinen Nadeln von hellgelber Farbe, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und durch kochendes Wasser Zersetzung erleiden.

---

Vergleicht man die vorerwähnten Eigenschaften des Metamidobenzoxylharnstoffs mit denen des ihm isomeren Benzglycocyamins, so kann eine gewisse Uebereinstimmung nicht verkannt werden, und es bewährt sich diese Aehnlichkeit beider Verbindungen auch noch in derem Verhalten gegen Barytwasser. Kocht man nämlich dieselben damit bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung, so werden sie in ganz gleicher Weise in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak übergeführt. Unterbricht man dagegen das Kochen früher, so lässt sich als intermediäres Zersetzungsprodukt stets auch eine mehr oder weniger grosse Menge Uramidobenzoësäure (Benzhydantoinsäure) in beiden Fällen nachweisen, ein Beweis, dass sich diese Umsetzungen in zwei aufeinander folgenden Phasen vollziehen, wie folgende Formeln versinnlichen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_8H_9N_3O_2}_{\substack{\text{Metamidobenzoxylharnstoff.}\\ \text{Benzglycocyamin.}}} + H_2O = \underbrace{C_8H_8N_2O_3 + H_3N}_{\text{Uramidobenzoësäure.}}$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_8H_8N_2O_3}_{\text{Uramidobenzoësäure}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO_2 + H_3N}_{\text{Amidobenzoësäure.}}$$

Dass jedoch trotzt diesen Analogien dem Benzglycocyamin keine dem Metamidobenzoxylharnstoff ähnliche Constitution zukommen kann, scheint mir unbedingt aus dem Verhalten des letztern gegen heisse, verdünnte Salzsäure hervorzugehen, wodurch derselbe unter Aufnahme

von Wasser alsbald in Amidobenzoësäure und gewöhnlichen Harnstoff gespalten wird, wogegen das Benzglycocyamin, wie alle kreatinartigen Verbindungen, auch bei tagelangem, fortgesetzten Kochen, selbst mit concentrirter Salzsäure nicht die geringste Veränderung erleidet.

## 65. Aug. Laubenheimer: Ueber eine Reaction des Phenanthrenchinons.

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

Versetzt man 5 CC. einer Lösung von 0.5 Grm. Phenanthrenchinon in 100 CC. Eisessig mit etwa 1 CC. Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Umschütteln 4 CC. concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Giesst man nach einigen Minuten etwas davon in Wasser und schüttelt die blauviolette, trübe Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser intensiv rothviolett. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich und tritt selbst bei Anwendung von nur einem Tropfen der Lösung von 0.5 Gr. Phenanthrenchinon in 100 CC. Eisessig (etwa $\frac{1}{2}$ Milligramm Phenanthrenchinon) noch deutlich ein. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Färbstoff als schwarze Masse, die nur in dünnen Schichten das Licht mit indigoblauer Farbe durchlässt. Auch gegen Alkalien ist dieser Körper beständig. Er löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. — Verwendet man bei der beschriebenen Reaction Xylol (Siedepunkt 136—140°) statt Toluol, so entsteht ein Körper, der sich in Aether mit intensiv kirschrother Farbe löst. — Wahrscheinlich findet hier eine ähnliche Reaction statt, wie sie Baeyer bei Behandlung eines Gemenges von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aldehyden mit Wasser entziehenden Agentien beobachtete.

Da voraussichtlich bis zum Abschluss dieser Versuche längere Zeit vergehen wird, so habe ich diese Beobachtungen einstweilen mitgetheilt, um mir das Recht zu eingehenderen Untersuchung der aus Phenanthrenchinon und Kohlenwasserstoffen entstehenden Verbindungen zu wahren.

Giessen, Universitätslaboratorium, im Februar 1875.

## 66. Aug. Laubenheimer und Georg Körner: Ueber Chlornitroanilin.

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

Vor einiger Zeit hat der eine von uns mitgetheilt[1]), dass beim Erhitzen von Dichlornitrophenol vom Schmelzp. 54.5° mit alkoholi-

[1]) Diese Ber. VII, 1601.

schem Ammoniak eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung entsteht. Wir haben nun dieselbe untersucht und die schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass sie Chlornitroanilin sei, bestätigt gefunden. Zur Darstellung wurde Dichlornitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak etwa einen Tag lang auf 200° erhitzt. Um das gebildete Chlornitroanilin von noch unverändertem Dichlornitrobenzol zu trennen, wurde der Röhreninhalt auf ein kleines Volum verdampft, dann mit rauchender Salzsäure versetzt, die tief orangeroth gefärbte Lösung filtrirt, und das Filtrat mit so viel Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Letzterer wurde abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper erwies sich durch die Analyse als Chlornitroanilin

$$C_6 H_3 Cl (N O_2) N H_2.$$

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_6$ | 41.7 | 42.01 |
| $H_5$ | 2.9 | 2.9 |
| Cl | 20.58 | 20.5 |
| $N_2$ | 16.2 | 16.9. |

Das Chlornitroanilin krystallisirt beim Erkalten der Lösung in heissem, verdünnten Alkohol in kleinen orangefarbenen Nadeln. In zollangen, etwa 1 Mm. dicken Prismen schied es sich aus, als das mit etwas Wasser versetzte Produkt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dichlornitrobenzol in einem verschlossenen Gefässe einige Tage in der Kälte stehen blieb. Aus der Lösung in heissem Wasser krystallisirt es in hellorangefarbenen Nädelchen. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es schmilzt bei 113.5°. Die Salze desselben sind nur bei grossem Ueberschuss von Säure beständig und werden durch Wasser leicht zersetzt.

Wir hatten beabsichtigt, dieses Chlornitroanilin zum Ausgangspunkt der Darstellung anderer Benzolderivate zu benutzen, haben unsere Versuche jedoch abgebrochen, als wir mit der Untersuchung von W. Körner über Benzolderivate im Octoberheft der Gazz. chim. ital. 1874 bekannt wurden. W. Körner beschreibt darin S. 373 dieses Chlornitroanilin. Er erhielt es in derselben Weise wie wir, und es bestätigen unsere Resultate die seinigen. Nur bezüglich des Schmelzpunktes, den Körner zu 116.4° angiebt, weichen die Beobachtungen ein wenig von einander ab [1]).

Giessen, Universitätslaboratorium, im Februar 1875.

[1]) Das von uns zur Schmelzpunktbestimmung angewandte Geissler'sche Thermometer zeigte bei einem Barometerstand von 746 Mm. den Siedepunkt des Wasser bei 99.5°. Der Schmelzpunkt unseres Präparates änderte sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser nicht.

## 67. F. Wibel: Die Ursache des Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen.

(Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Hamburg, VI.)

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nachdem in neuerer und neuester Zeit durch Kersten, Lange, Stein und namentlich R. Blochmann (Ann. Chem. Pharm., Bd. 168 und 178) die Theorie der Flamme wiederholt und gründlich zur Sprache gebracht worden, ohne aber eine entscheidende Aufklärung über die Hauptfragen geliefert zu haben, dürften vielleicht nachfolgende Beobachtungen und Versuche von Interesse sein, welche ich betreffs der s. Z. von K. Knapp (Journ. f. pract. Chem. N. F. I., S. 428) zuerst entdeckten Entleuchtung von Gasflammen durch andere indifferente Gase angestellt habe.

Knapp hat bekanntlich erwiesen, dass Stickstoff, Salzsäure und Kohlensäure die gewöhnliche, leuchtende Gasflamme ebenso entleuchten, wie die Luft im Bunsen'schen Brenner. R. Blochmann hat dies auch für Kohlenoxyd und Wasserstoff bestätigt gefunden, und Herr Sandow[1]) dahier zeigte, dass auch Wasserdampf dasselbe bewirke.

Die Tragweite dieser merkwürdigen Entdeckung offenbarte sich bald; denn es schien damit die ältere Erklärung der Entleuchtung im Bunsen'schen Brenner, wonach die gesteigerte Oxydation durch die eingeführte Luft die eigentliche Ursache sei, vollständig beseitigt. In naheliegender Rückwirkung wurde nun auch die Davy'sche Anschauung über das Leuchten der Flamme, dass dasselbe nämlich durch Glühen des ausgeschiedenen Kohlenstoffs bedingt sei, in's Wanken gebracht, zumal gleichzeitig bereits durch die interessanten Untersuchungen Frankland's und Tyndall's bedenkliche Zweifel gegen dieselbe entstanden waren.

Die Knapp'schen Beobachtungen haben eine verschiedene Deutung erfahren. Die Einen, und darunter Knapp selbst, erkennen in ihnen eine einfache Bestätigung der Frankland'schen Hypothese, dass das Leuchten von dem Dichtigkeitszustande der betr. Gase resp. also von den Druckverhältnissen in der Flamme abhänge. Die Anderen, wie z. B. auch Blochmann, sehen die Verdünnung nur insofern als Ursache der Entleuchtung an, als eben auf der Flächeneinheit der entleuchteten Flamme eine relativ geringere Menge brennbarer Bestandtheile zur Verbrennung gelangt, d. h. also ein relativer Ueberschuss des von aussen zutretenden Sauerstoffgases besteht. In der Bunsen'schen Flamme werde diese Verdünnung ausser durch den Stickstoff der Luft auch durch die in der inneren Verbrennungszone gebildeten Kohlenoxyd- und Wassergase bewerkstelligt. Im Wesent-

[1]) In einer Mittheilung im hiesigen Naturwissenschaftl. Verein.

lichen nähert sich offenbar die letztere Erklärung der früheren „Oxydationstheorie."

Von dem Gedanken ausgehend, dass für die Vorgänge im Innern einer Flamme jedenfalls auch die Temperatur derselben von bedeutendem Einflusse sei, und dass bei der Entleuchtung nach obigen Versuchen zweifellos eine starke Abkühlung resp. Wärmebindung durch das indifferente Gas einträte, auf welche bisher noch wenig experimentelle Rücksicht genommen, gelangte ich zu nachstehenden Beobachtungen. Dieselben zeigen, dass es durch eine einfache Erhitzung der Brennerröhre möglich ist, die nach Knapp entleuchteten Flammen sofort wieder leuchtend zu machen. Da man somit einerseits das Mittel zur Entleuchtung einer leuchtenden, andererseits dasjenige zum Leuchtendmachen einer entleuchteten Flamme kennt, so dürfte wohl gerade diese Wahrnehmung sehr fruchtbar für die endliche Aufklärung dieses Theiles der „Theorie der Flamme" werden können.

Am einfachsten und besten arbeitet man in folgender Weise. Auf einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, dessen Luftkanäle am Fusse bis auf einen geschlossen sind, durch welchen man mittelst einer angelötheten Röhre das entleuchtende Gas einführt, schiebt man eine etwa 8—10 Ctm. lange Röhre von Platin, die man am zweckmässigsten durch spiraliges Zusammenrollen eines dünnen Blechstreifens herstellt. Alsdann erzeugt man die gewöhnliche, leuchtende Gasflamme von mässiger Höhe, leitet das indifferente Gas zu, bis eben die völlige Entleuchtung der ersteren erfolgt, und erhitzt nun die Platinröhre von Aussen durch zwei gut nichtleuchtend brennbare, horizontalgestellte Bunsen'sche Flammen in diametraler Lage, um eine allseitig gleichmässige Erwärmung der Röhre zu ermöglichen. Man bemerkt dann alsbald das Entstehen und Wachsen eines leuchtenden Kegels im Innern der Flamme, welcher ebenso bei Wegnahme der äusseren Brenner allmälig wieder verschwindet.

In dieser Art habe ich mit Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff[1]) in allen denkbaren Modificationen gearbeitet und stets dasselbe Resultat erhalten. Ja, auch an der gewöhnlichen Bunsen'schen Flamme, also bei der Entleuchtung mit Luft, lässt sich die Erscheinung sofort hervorrufen, wenn man die Platinröhre in die Brennermündung steckt und erhitzt. Es bedarf übrigens kaum der Bemerkung, dass das Platin selbst von keinerlei wesentlicher Bedeutung für den Erfolg ist; an einem Brenner mit eingesetztem Eisenrohr erhält man alles

[1]) Mit Wasserstoff ist wegen der Grösse der entstehenden Flamme die Beobachtung erschwert.

ebenso, nur muss man wegen der grösseren specifischen Wärme des Eisens stärker erhitzen[1]).

Im Allgemeinen wird keine sehr starke Erhitzung erfordert; je genauer das oben berührte Mischungsverhältniss der beiden Gase eingehalten wird, desto schöner, schneller und bei desto geringerer Temperatur der Röhre tritt das Leuchten ein. In keinem Falle schlägt die Flamme zurück und ihr Charakter ist vollständig der der gewöhnlichen leuchtenden. Sie erscheint als glänzender Kegel zwischen dem innersten dunkeln Theil und der äusseren röthlichblauen Verbrennungszone, giebt Russ und im Spectroskop ein continuirliches Spectrum. Im Innern der erhitzten Brennerröhre finden bei Kohlensäure und Stickstoff (namentlich wenn letzterer ganz frei von Sauerstoff ist) nur geringfügige Zersetzungen statt, was durch äusserst geringe Kohlenabscheidung und auch durch Prüfung der aus der Brennermündung durch Aspiration gewonnenen Gase erwiesen wird. Bei den Versuchen mit Luft (gewöhnl. Bunsen'scher Brenner) und Wasserdampf zeigt sich etwas mehr Kohlenabsatz und die aspirirten Gase offenbaren durch ihren Gehalt an Wasser und Kohlensäure, sowie durch Leuchten bei gewöhnlicher Verbrennung eine stattgehabte theilweise Umsetzung[2]).

Auf Grund aller dieser Thatsachen verliert zunächst die Annahme ihren Halt, dass bei dem Wiederleuchtendmachen der entleuchteten Flamme im Sinne meiner Versuche ein chemischer Process eine Hauptrolle spiele, indem etwa innerhalb der erhitzten Röhre gewissermaassen das entleuchtende Gas entfernt (d. h. in irgend welche chemische Verbindung übergeführt), und dadurch natürlich die Flamme wieder leuchtend würde.

Eine andere Deutung, welche die Blochmann'sche Auffassung hervorzurufen geeignet ist, habe ich ebenfalls direct geprüft. Man könnte nämlich glauben, dass die von den beiden zur Erhitzung der Röhre dienenden Brenner aufsteigenden Flammengase die Hauptflamme wie mit einem Mantel umgeben, dadurch den Luftzutritt von aussen beeinträchtigen und so das Leuchtendwerden bedingen. Bringt man jedoch an die Brennermündung ein grosses Stück Eisenblech mit einem Loche, durch welches die Röhre dichtschliessend eben heraustritt, so können die Gase der unteren Flamme gar nicht an die obere Hauptflamme gelangen und dennoch erscheint das Leuchten wie früher.

Gelegentlich dieser Prüfung hat sich zugleich ein noch viel einfacheres Mittel gezeigt, die durch $CO_2$ z. B. entleuchtete Flamme

---

[1]) Die gewöhnlichen Messingröhren sind untauglich wegen der starken Kupferfärbung der Flamme.

[2]) Hiermit wird auch zusammenhängen, dass eine mit Luft entleuchtete Flamme nicht unter allen Umständen wieder leuchtend gemacht werden kann, sondern wie es scheint, nur bei ganz bestimmtem Mischungsverhältniss der beiden Gase.

durch Erhitzen wieder zum Leuchten zu bingen. Nähert man nämlich zwei gute Bunsen'sche Brenner dem äusseren Mantel einer solchen bis zur Berührung, so sieht man in derselben sofort die Entstehung eines leuchtenden Kegels, der freilich bei Entfernung der Lampen sehr schnell wieder verschwindet.

Um nicht den Raum einer kurzen Mittheilung allzusehr zu überschreiten, sei es mir zum Schluss gestattet, diejenigen Schlussfolgerungen andeutungsweise zusammenzustellen, welche ich aus meinen bisherigen Versuchen ziehen zu dürfen glaube und hiermit dem Urtheil der Fachgenossen unterbreite.

1. Das Entleuchten der Flammen nach Knapp kann nicht in einer Verdünnung der Gase, weder im Sinne Frankland's noch Blochmann's, begründet sein, denn in obigen Versuchen wäre eine solche Verdünnung durch das Erhitzen jedenfalls noch gesteigert, und dennoch ist ein Leuchten eingetreten.
2. Dieses Entleuchten in den Knapp'schen Versuchen wie bei dem einfachen Bunsen'schen Brenner beruht vielmehr auf der Abkühlung des Flammeninneren durch die eintretenden Gase. Erhitzt man letztere, so werden die Flammen leuchtend.

   Eine höchst bemerkenswerthe Stütze für diese zwei Punkte finde ich ferner in dem eigenthümlichen Verhalten der Flamme aus Leuchtgas und Sauerstoff. Einerseits ist sie äusserst schwer, nur bei sehr starkem Sauerstoffgasstrom und mit Anwendung eines abkühlenden Drahtnetzes, zu entleuchten und andererseits bietet sie bei geeigneter Vorrichtung gerade eine intensive Lichtquelle. Beides beweist doch wohl, dass bei der Entleuchtung weder Verdünnung noch Oxydation ursächlich wirksam sein können.
3. Das Leuchten einer Flamme aus kohlenstoffhaltigen Materialien ist daher ceteris paribus abhängig von der im Inneren herrschenden Temperatur, welche diejenigen chemischen Zersetzungs- und Verbindungsprocesse ermöglicht, aus denen der eigentlich leuchtende Körper hervorgeht.
4. Bei einem gewöhnlichen Leuchtmaterial, das eben seiner Constitution gemäss derartige Processe gestattet und also überhaupt leuchten kann, wird das Leuchten dadurch hervorgerufen, dass die von unten aufsteigenden mehr oder minder kalten Gase und Dämpfe durch die in der äusseren Verbrennungszone erzeugte Wärme hinreichend erhitzt werden, um jene Umgestaltung zu erleiden.

   Einfache und sprechende Beispiele einer solchen inneren Erhitzung der Flamme sind z. B. die Flammen des Arsen- und Antimonwasserstoff's, in deren dunkelem Theile bekanntlich

die Dämpfe selbst bereits in Metall und Wasserstoff zersetzt sind.

Auch die noch von Blochmann als „unerklärlich" bezeichnete Aethylenflamme z. B. dürfte in dieser Weise leicht und gut erklärt sein.

5. Die Hauptstreitfrage, ob in unseren gewöhnlichen Leuchtflammen Kohlenstoff (Davy) oder dichte Kohlenwasserstoffe (Frankland) die eigentlich leuchtenden Körper seien, wird zwar durch vorstehende Punkte nicht berührt; allein offenbar können die Knapp'schen Versuche nun nicht mehr als directe Belege gegen die Davy'sche Hypothese geltend gemacht werden, da es sich ja auch bei der Bunsen'schen Flamme gar nicht mehr um eine Entleuchtung durch Oxydation handelt.

Hamburg. Chem. Laboratorium, Februar 1875.

---

## 68. Hermann Heyne: Einwirkung der Salzsäure auf Ketone und Bildung des Triphenylbenzols.

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

Bei einigen Versuchen das Triphenylbenzol nach der von Engler und Berthold mitgetheilten Methode [1]) durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf Acetophenon darzustellen, habe ich Beobachtungen gemacht, welche die wasserabspaltende Wirkung der Salzsäure auf Ketone wesentlich anders als bisher auffassen lassen. Wie in derselben Mittheilung bemerkt wurde, färbt und erhitzt sich das Acetophenon während des Einleitens der Salzsäure. Es sind dies Erscheinungen die einer Absorption gewöhnlich nicht eigen sind; und beobachtet man ferner die energische Aufnahme der Salzsäure vom Acetophenon, so kann man leicht zu der Vermuthung kommen, dass dieser Vorgang von einer Reaction begleitet sei, wie eine directe Wasserspaltung gewöhnlich auch angenommen wurde und in der Bildung von Condensationsprodukten Bestätigung zu finden schien.

Ich habe mich indess überzeugt, dass ein nur bis zur Sättigung mit HCl behandeltes Acetophenon unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsprodukte zerfällt. Bei der Destillation des noch rothgefärbten Einwirkungsproduktes, welches eben nur den Sättigungsgrad erreicht hatte, zeigte sich nur Acetophenon und Salzsäure, selbst auch dann, als ein mehrere Tage gestandenes Produkt destillirt wurde. — Die zu Irrthümern verleitende, auffallende Eigenschaft des Acetophenons, nach dieser Operation leichter als sonst zu krystallisiren, rührt von der Salzsäure

---

[1]) Diese Berichte VII, 1128.

her, wovon eine Spur ausreicht, kaltes Acetophenon erstarren zu lassen. —

Anders verhält sich dagegen ein der Einwirkung überschüssiger Salzsäure einige Zeit ausgesetzt gewesenes Acetophenon, es bildet Triphenylbenzol. Eine Erklärung für dieses Verhalten des Acetophenons gegen Salzsäure ist aber leicht zu geben, wenn man eine Verbindung von beiden Körpern annimmt. Es würde diese aber als ein Phenylchloräthylalkohol aufzufassen sein, auf welchen die überschüssige Salzsäure erst wasserentziehend wirkt, wie folgende Gleichungen ausdrücken sollen.

$$C_6H_5COCH_3 + HCl = C_6H_5C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}CH_3,$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}CH_3 + HCl = C_6H_5C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}CH_3 + H_2O,$$

$$3\,C_6H_5CCl_2CH_3 = [C_6H_5C.CH]_3 + 6\,HCl.$$

Für die Möglichkeit eines solchen Vorganges spricht ferner auch das Verhalten des mit 2 Affinitäten am Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs gegen nascirenden Wasserstoff und die bekannte Thatsache dass HCl bei der Einwirkung auf Alkohole unter Chlorid- und Wasserbildung spaltet und ferner Trichlorphosphor auf diesen Phenylchloräthylalkohol wie auf andere Hydroxylkörper einwirkt.

Das Chlorid, welches als ein Dichloräthylbenzol angesehen werden kann, zerfällt wahrscheinlich sehr leicht, oder sofort in 2 Mol. HCl und Triphenylbenzol, wenn nicht zuvor Acetenyl entsteht, aus welchem das Triphenylbenzol durch Polymerisation alsdann gebildet wird. Da Acetenyl zu isoliren mir noch nicht gelungen ist, bin ich geneigt die wasserspaltende Wirkung der Salzsäure auf Ketone in drei Phasen zu trennen, und durch vorstehende Gleichungen zu erklären.

---

Das Einwirkungsprodukt vom Trichlorphosphor ist fest und sehr wahrscheinlich eine Phosphorsäureverbindung, wie dieselben bei meiner ersten Arbeit über Triphenylbenzol in ähnlicher Weise auftraten. Die bei der Einwirkung von $P^2O^5$ auf Acetophenon und $NH_3$ erhaltene geringe Ausbeute an reinem Triphenylbenzol lässt mich vermuthen, dass die Wirkung der $P^2O^5$ ebenfalls nicht so einfach ist, wie bisher angenommen wurde.

Halle a. d. S., 17. Februar 1875.

## 69. Rammelsberg: I. Das Verhalten des übermangansauren Kalis beim Glühen.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Philippa.)

In L. Gmelins Handbuch heisst es: „Das Salz giebt 10.8 pCt. Sauerstoff und ein schwarzes Pulver, aus welchem durch Wasser mangansaures Kali ausgezogen wird, während 54 pCt. schwarzes Manganoxyd zurückbleiben.“ Genauere Angaben sind mir nicht bekannt, blos einige Bemerkungen von Mohr und R. Böttger, welche keine quantitative Data liefern.

Die Zersetzung des Salzes in der Hitze beginnt sehr bald, das Resultat ist aber von der Temperatur abhängig. Nach mässigem Glühen enthält die Masse ein mangansaures Kali, nach stärkerem jedoch nur noch Spuren desselben. Die Sauerstoffentwicklung führt ein Verstäuben von Salztheilchen mit sich, so dass der Gewichtsverlust ohne besondere Vorsichtsmassregeln leicht etwas zu gross ausfällt. Versuche in Porcellan- und in Platintiegeln ergaben ihn im Mittel zu 15.3 pCt. Da $KMnO^4$ = 40.5 Sauerstoff, so war $\frac{3}{8}$ desselben = 15.2 pCt. frei, d. h.

$$2KMnO^4 = K^2Mn^2O^5 \text{ und } O^3.$$

Der braunschwarze 84.8 pCt. betragende Rückstand ist Mangansuperoxydkali, einer Säure $H^2Mn^2O^5$ entsprechend. Durch Wasser zerfällt er in freies Kali und ein saures Salz, und zwar bilden, den Versuchen zufolge,

$$5K^2Mn^2O^5 = 2K^2Mn^5O^{11} \text{ und } 3K^2O,$$

insofern 100 Th. an Wasser 21 Th. (gef. 20.7) Kali abgeben ($\frac{3}{11}$), während der Rest gleichsam als $K^2O.5MnO^2$ erscheint. Der Rechnung zufolge besteht letzterer aus 14.74 Kalium, wozu 3.03 Sauerstoff gehören, und 52.0 Mangan nebst 30.23 Sauerstoff. Die Jodprobe gab in der That 15.26 pCt., d. h. fast genau $\frac{30.23}{2}$

Diese Kaliumverbindung einer Säure, deren Anhydrid $MnO^2$ ist, erinnert an die kalihaltigen Psilomelane.

### II. Verhalten des übermangansauren Kalis gegen ätzende Alkalien.

Mitscherlich führt in seiner berühmten Arbeit über die Säuren des Mangans an, dass übermangansaures Kali, mit Kalilauge vermischt und im Vacuum abgedampft, sich fast gar nicht zersetze, dass stark verdünnte Lösungen in der Kälte, schneller beim Erhitzen grün werden, dass die Verdünnung jedoch so gross sein müsse, dass der freiwerdende Sauerstoff in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben kann. Aschoff hatte behauptet, dass, wenn eine sehr verdünnte Lösung des Salzes in concentrirte Kalilauge gebracht grün werde, ein geringer

Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz jedenfalls die Ursache sei[1]), dass aber, wie schon Mitscherlich gezeigt hatte, concentrirte Flüssigkeiten bei längerem Kochen unter starker Sauerstoffentwicklung sich intensiv grün färben. Durch Versuche ermittelte er, dass in der That

$$2KMnO^4 : 2KHO = 2K^2MnO^4, H^2O, O$$

und dass dies sogar die beste Methode sei, das mangansaure Kali in fester Form darzustellen.

Seltsamerweise hat Mohr vor einigen Jahren behauptet[2]), Aschoff's Angabe, eine Auflösung des Permanganats werde durch Kalilauge grün, sei nicht richtig. Im Grunde hat er aber diese Angabe lediglich bestätigt, denn auch er fand, dass organische Stoffe im Aetzkali die Ursache sind, dass glühend geschmolzenes Kali und Natron die rothe Farbe nicht verändern. Diese Beobachtungen sind; wie ich gefunden habe, zwar vollkommen richtig, sie gelten aber nur für verdünnte Lösungen des Salzes in der Kälte und haben selbstverständlich mit dem Verhalten concentrirter Lösungen beim Kochen nichts gemein.

### III. Ein neues Mangansuperoxydhydrat.

Das aus übermangansaurem Kali durch Schwefelsäure entstehende Hydrat ist nach Mitscherlich $MnO^2 + H^2O$. Als zu einer Mischung des Salzes mit concentrirter Säure allmälig Wasser gesetzt wurde, schied sich ein schwarzes Hydrat ab, der Formel $3MnO^2 + 2H^2O$ entsprechend, denn ich fand darin 55.48 Mn und 15.63 durch Jod bestimmbaren O, während jene Formel 55.55 Mn und 16.16 O verlangt. Es scheint schon früher von Berthier und von Dingler beobachtet zu sein.

---

## 70. Victor Meyer und M. Lecco: Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die Thatsache, dass der Stickstoff sich mit 3 Wasserstoffatomen zu einer beständigen Verbindung, dem Ammoniak vereinigt, dass dieses aber seinerseits noch 2 einwerthige Atome, H und Cl, binden kann, ist von den Chemikern wesentlich auf zwei Arten erklärt worden. Die Einen betrachteten den Stickstoff als constant dreiwerthig und fassten demgemäss den Salmiak als eine „molekulare Aneinanderlagerung" von Salzsäure und Ammoniak auf:

$$N{\equiv}{:}{\equiv}\underbrace{H_3 + H{-}{-}Cl}.$$

---

[1]) Monatsber. d. Carl. Acad. 1860, 474.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 48.

Die Andern nahmen den Stickstoff fünfwerthig an und formulirten den Salmiak:

Es ist hier nicht der Ort, auf die Debatten einzugehen, welche seiner Zeit von den hervorragendsten Chemikern über diese Frage geführt worden sind. Ebensowenig wollen wir die zur Entscheidung derselben ausgeführten Experimente besprechen. Dass dieselben nicht ausreichend waren, die Frage endgültig zu entscheiden, wird wol von der Mehrzahl der Fachgenossen zugegeben. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zur Entscheidung der beregten Frage neues Material beizubringen und haben den Plan der Arbeit schon in einer der Zürcherischen Chemischen Gesellschaft im letzten December gemachten Mittheilung, über welche eine Notiz auch in diese Berichte[1]) übergegangen ist, kurz dargelegt: gelingt es, gleich zusammengesetzte Ammoniumsalze z. B. einerseits aus Trimethylamin und Jodaethyl, andrerseits aus Dimethylaethylamin und Jodmethyl, darzustellen, so müssen die so entstehenden Körper:

$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + C_2H_5J \qquad \text{und} \qquad N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right. + CH_3J$$

verschieden sein, wenn der Salmiak und die Ammoniumverbindungen molekulare Aneinanderlagerungen sind; dagegen sollten sie identisch sein, wenn die genannten Verbindungen von einem, 5 gleichwerthige Affinitäten äussernden Stickstoffatom sich ableiten:

Im Laufe unserer Untersuchung haben uns technische Schwierigkeiten genöthigt, diesen Plan in einem, allerdings nicht wesentlichen Punkte abzuändern; wir haben nämlich die Vergleichung nicht mit den zwei genannten Ammoniumsalzen anstellen können, sondern mit zwei andern, welche aber für die Entscheidung der Frage dasselbe Interesse haben. Wir stellten durch Vereinigung von Dimethylamin mit zwei Aethylgruppen, und von Diäthylamin mit zwei Methylgruppen die Salze:

$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5Cl \qquad \text{und} \qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right. + CH_3Cl$$

[1]) Diese Berichte VII, 1748.

rein dar und unterwarfen dieselben einem genauen vergleichenden Studium. Die Darstellung und Untersuchung dieser Salze bildet den Inhalt der folgenden Mittheilungen.

### Einwirkung von Jodäthyl auf Dimethylamin.

Das zu den Versuchen dienende Dimethylamin war genau nach der Vorschrift von Baeyer und Caro aus Nitrosodimethylanilin bereitet. Die Analyse seines in prachtvollen Krystallen anschiessenden Platinsalzes ergab:

| Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|
| 39.30 | 39.27. |

Wir wandten dasselbe in sehr concentrirter wässriger Lösung an, deren Gehalt zuvor durch Titriren bestimmt wurde. Die Base wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge reinsten Jodäthyls im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf ca. 80° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhren war der ammoniakalische Geruch vollständig verschwunden und das Jodäthyl bis auf einen kleinen Rest gelöst. Die wässrige Lösung wurde im Scheidetrichter von Jodäthyl befreit und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sie zu einer grossstrahlig krystallinischen Masse erstarrte. Wir erwarteten anfänglich, dass diese aus dem jodwasserstoffsauren Salz des Dimethyläthylamins bestehen werde, allein die nähere Untersuchung belehrte uns, dass dies nicht, oder höchstens in minimalen Spuren in dem Reactionsprodukt enthalten ist, und dass letzteres wesentlich aus den Jodiden des Dimethylamins und Dimethyldiäthylammoniums besteht.

Zunächst wurde die flüchtige Base mit verdünnter Kalilauge abdestillirt. Das Destillat, über festem Kali entwässert und nochmals destillirt, war Dimethylamin, welches in einer Kältemischung condensirt wurde. Ein Theil desselben wurde in Platinsalz übergeführt, welches ergab:

| Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|
| 39.30 | 39.03 | 39.26. |

Es blieb nun noch übrig, die im Rückstande befindliche, nicht flüchtige Ammoniumbase, von welcher das Dimethylamin abdestillirt war, zu charakterisiren. Das Jodür derselben schied sich auf Zusatz von viel concentrirter Kalilauge zu der Flüssigkeit als ölige Schicht ab. Um sie rein zu erhalten, wurde der Ueberschuss des Kalis mit Salzsäure genau neutralisirt und zur Umwandlung der vorhandenen Jodide in Chloride die Flüssigkeit mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber versetzt, welches sich unter anfangs spontaner, später absichtlich unterstützter Erwärmung in Jodsilber verwandelte. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess, eingedampft, neben viel Chlorkalium das salzsaure Salz der Ammoniumbase. Da letzteres in kaltem Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist, bot seine Trennung vom Chlorkalium

keine Schwierigkeiten. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung hinterblieb es als äusserst zerfliessliche, aber über Schwefelsäure zu grossen Krystallen erstarrende Salzmasse. Das Salz war aschefrei, enthielt keine flüchtige Base und erwies sich bei der Untersuchung als vollkommen reines Dimethyldiäthylammoniumchlorid. Mit Platinchlorid versetzt, gab seine concentrirte Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag, der aus heissem Wasser in grossen, orangefarbenen Prismen anschoss. Die Analyse derselben ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| C | 23.44 | 23.24 | 23.32 |
| H | 5.21 | 5.25 | 5.30 |
| Pt | 32.12 | 31.82 | 31.83. |

Man kann sich auf diese Weise ohne besondere Schwierigkeiten reichliche Mengen des Chlorids $[N(CH_3)_2 C_2 H_5 + C_2 H_5 Cl]$ verschaffen. Die Reaction zwischen Jodaethyl und Dimethylamin entspricht nach dem Mitgetheilten im Wesentlichen folgender Gleichung:

$$2 NH(CH_3)_2 + 2 C_2 H_5 J = NH(CH_3)_2 HJ + N(CH_3)_2 (C_2 H_5)_2 J.$$

Es muss indessen hinzugefügt werden, dass auch eine, allerdings verschwindend kleine Menge tertiärer Base in der Reaction entsteht. Als wir nämlich, um den Verlauf der Reaktion genau kennen zu lernen, den Versuch im grösseren Massstab wiederholten und die flüchtige Base einer eingehenden Untersuchung unterwarfen, erhielten wir wiederum eine sehr grosse Menge von salzsaurem Dimethylamin, dessen Platinsalz den richtigen Platingehalt ergab. Allein die vom Platinsalz abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch eine sehr kleine Menge Platinsalz gelöst, dessen Analyse 38.3 pCt Pt ergab. Diese Zahl steht zwischen der für Dimethylamin [39.3] und für Aethyldimethylamin [35.35] berechneten. Es spricht dies dafür, dass ein, wenn auch nur sehr geringer Theil des angewandten Dimethylamins durch Jodäthyl in Aethyl-Dimethylamin übergeführt wird.

Auf die oben beschriebene Weise waren wir in den Besitz einer erheblichen Menge des [vom Dimethylamin sich ableitenden] Salzes $(N(CH_3)_2 C_2 H_5 + C_2 H_5 Cl)$ gelangt. Wir mussten nun ein Salz von gleicher Zusammensetzung aus Diäthylamin darstellen, um dies mit dem eben beschriebenen zu vergleichen.

### Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylamin.

Wie sich nach obigen Erfahrungen leicht voraussehen liess, reagiren Diäthylamin und Jodmethyl im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$2 NH(C_2 H_5)_2 + 2 JCH_3 = NH(C_2 H_5)_2 HJ + N(C_2 H_5)_2 (CH_3)_2 J.$$

Auch hier wird ein sehr geringer Theil des Diäthylamins in eine tertiäre Base (Methyldiäthylamin) umgewandelt. Zu den Versuchen

diente ein Diäthylamin, welches sich von vornherein frei von primärer Base (durch das Ausbleiben der so empfindlichen Hofmann'schen Carbylaminreaction) und von Ammoniak erwies. Eine sehr geringe Beimischung von Triäthylamin wurde sorgfältig entfernt. Das aus dem gereinigten Diäthylamin bereitete Platinsalz ergab bei der Analyse:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Pt | 35.35 | 35.27. |

Jodmethyl wirkt auf Diäthylamin sehr heftig ein. Die Base wurde sehr allmählig zu (etwas überschüssigem) Jodmethyl getropft, welches sich in einem gut abgekühlten und mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befand. Nach beendigter Reaction wurde Wasser zugegeben, die kleine Menge unangegriffenen Jodmethyls im Scheidetrichter entfernt und die wässrige Lösung zur Trockne verdampft. Die erhaltene Salzmasse gab, mit verdünnter Kalilauge destillirt, eine reichliche Menge von Diäthylamin, neben einer sehr kleinen Menge Methyldiäthylamin. Die überdestillirte Base wurde in Salzsäure aufgefangen, die Lösung concentrirt und mit Platinchlorid gefällt. Man erhielt so eine reichliche Quantität von sehr reinem Diäthylaminplatinchlorid, dessen Analyse ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Pt | 35.35 | 35.11. |

Die von diesem Platinsalze abfiltrirte Lösung gab eingedampft noch eine zweite Krystallisation von wiederum reinem Diäthylaminplatinchlorid.

Als man das Filtrat dieser Krystallisation abermals eindampfte, wurde schliesslich eine kleine, eben zur Analyse noch ausreichende Menge des viel löslicheren Platinsalzes von Methyldiäthylamin erhalten:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Pt | 33.66 | 33.62. |

Die kalische Flüssigkeit, vor welcher die flüchtige Base abdestillirt war, wurde genau in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise auf Ammoniumbase verarbeitet. Man erhielt so in reichlicher Menge ein organisches Ammoniumchlorid, das dem oben beschriebenen vollkommen gleich war, und das, mit Platinchlorid versetzt, einen von dem zuvor beschriebenen Platinsalz nicht zu unterscheidenden Niederschlag gab. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet er dieselben orangefarbenen, glänzenden Krystalle, die sich als das Platinsalz des Dimethyldiäthylammoniumchlorids $N(C_2H_5)_2(CH_3)_2Cl$ erwiesen:

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Pt | 32.12 | 31.80 | 32.00. |

Im Vorstehenden ist die Darstellung zweier Chloride beschrieben, die man, nach ihrer Bildung einerseits aus Dimethylamin und Jodäthyl, andrerseits aus Diäthylamin und Jodmethyl, durch die Formeln:

$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5Cl \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right. + CH_3Cl$$

ausdrücken kann. Um die eingangs aufgeworfene Frage zu beantworten, musste entschieden werden ob die beiden Chloride mit einander isomer oder identisch seien. Die im Folgenden mitgetheilte vergleichende Untersuchung zeigt aufs bestimmteste die Identität derselben. Diese Identität nachzuweisen, erschien anfangs schwierig, da die einfachsten Derivate beider Körper zerfliesslich und zum Vergleich nicht geeignet sind. Es gelang uns jedoch endlich, die für die Vergleichung passenden Abkömmlinge aufzufinden. Die Identität ist durch folgende Thatsachen festgestellt:

1) Die äusseren Eigenschaften der Chloride so wie der aus ihnen bereiteten Sulfate, Nitrate und sonstigen Abkömmlinge sind vollkommen die gleichen.
2) Die charakteristischen Reactionen (Fällungen), welche die Chloride mit Platinchlorid, Goldchlorid, Zinkchlorid und Pikrinsäure geben, sind absolut übereinstimmend.
3) Die Chloride liefern bei der trocknen Destillation dieselben Produkte.
4) Die Löslichkeit ihrer Platinsalze in Wasser ist die nämliche.
5) Die gut krystallisirten Platinsalze erwiesen sich bei der Messung als krystallographisch identisch.
6) Die Schmelzpunkte der aus beiden Chloriden bereiteten pikrinsauren Salze fallen scharf zusammen.

Der Kürze halber wollen wir in folgendem das aus Dimethylamin erhaltene substituirte Ammonium $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ mit B, das aus Diäthylamin erhaltene mit A. bezeichnen. Es wird also nunmehr die Identität von B. und A. zu beweisen sein.

### Chlorid, Sulfat und Nitrat von A. und B.

Die oben beschriebenen Chloride lassen sich auf dem Wasserbade zum Syrup eindampfen und erstarren über Schwefelsäure zu glänzenden Krystallen, die an der Luft fast augenblicklich zerfliessen. In Alkohol sind sie sehr leicht löslich. Trocken schmelzen sie noch nicht bei 290°. Mit feuchtem Silberoxyd lassen sich die freien Basen bereiten, welche durch genaue Neutralisation mit Schwefelsäure und Salpetersäure die Sulfate und Nitrate liefern. Diese Salze lassen sich nur über Schwefelsäure krystallisirt erhalten, zerfliessen aber, an die Luft gebracht, fast momentan. Ein Unterschied zwischen den Verbindungen von A. und B.

liess sich nicht beobachten. Die genannten Salze sind natürlich zu einem genauen Vergleich nicht geeignet.

### Reactionen der Chloride von A. und B.

Die folgenden Reactionen treten genau in derselben Weise bei den Chloriden von A. und B. auf. Mit **Platinchlorid** liefern beide feinpulvrige Niederschläge, die sich in heissem Wasser reichlich lösen und daraus in orangefarbenen Krystallen ausschiessen. Mit **Goldchlorid** liefern sie flockige, gelbe Niederschläge. Die alkoholische Lösung der Chloride giebt mit alkoholischer **Chlorzinklösung** einen krystallinischen Niederschlag, der sich in überschüssigem Chlorzink vollkommen auflöst. Die in Alkohol gelösten Chloride geben endlich mit alkoholischer **Pikrinsäure** zunächst eine Trübung und erstarren dann rasch zu einem Brei gelber, verfilzter Nadeln der in Wasser und Alkohol schwer löslichen Pikrate.

### Trockene Destillation der Chloride von A. und B[1]).

Es wurden annähernd gleiche Gewichtsmengen der beiden Chloride aus genau gleich grossen Fractionirkölbchen trocken destillirt und die Produkte unmittelbar in Salzsäure enthaltende U-Röhrchen geleitet, welche das gebildete tertiäre Amin aufnahm und Chlormethyl entweichen liess. In beiden Fällen vollzieht sich folgende Reaction:

$$N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl = NCH_3(C_2H_5)_2 + CH_3Cl$$

Die Zersetzung verläuft sehr glatt und im Kölbchen hinterbleibt nur eine Spur Kohle. Aus den Salzsäure enthaltenden U-Röhren entweicht in regelmässigem Strom ein Gas, das angezündet mit russender, grün gesäumter Flamme verbrennt. Die Inhalte der U-Röhren wurden eingedampft und hinterliessen äusserst zerfliessliche Salze, die mit wässrigem Platinchlorid keinen Niederschlag gaben. Sie wurden damit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei in beiden Fällen schön gelbe, krystallisirte Platinsalze ungelöst bleiben, die mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen wurden. Die auf beide Weisen erhaltenen Platinsalze waren wesentlich die Chlorplatinverbindung von $NCH_3(C_2H_5)_2$.

Die Analyse der beiden Platinsalze ergab:

| | Gefunden. A. | Gefunden. B. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Pt | 33.98 | 33.79 | 33.66. |

Da uns die vollkommene Uebereinstimmung beider Versuchs-

[1]) Selbstverständlich beweist das gleiche Verhalten bei der Destillation die Identität nicht, da auch isomere Salze dieselben Zersetzungsprodukte liefern können. Wir mussten jedoch den Versuch anstellen, da, falls wesentlich verschiedene Resultate erhalten worden wären, dies die Isomerie der beiden Salze bewiesen hätte.

ergebnisse fast auffallend erschien, haben wir den Versuch wiederholt; das gebildete salzsaure Salz, um etwa regenerirtes Tetraammoniumchlorid zu entfernen, nochmals mit verdünnter Natronlauge destillirt und aus dem Destillat das Platinsalz bereitet. Die Platinsalze besassen wiederum genau die oben mitgetheilten Eigenschaften und ergaben:

| | Gefunden. A. | Gefunden. B. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Pt | 33.78 | 33.76 | 33.66. |

Uebrigens deutet der, constant etwas zu hoch gefundene Platingehalt an, dass auch eine Spur Aethyldimethylamin gebildet worden ist.

### Löslichkeit der Platinsalze von A. und B. in Wasser.

Um die Identität durch bestimmte Zahlen zu beweisen, wurde die Löslichkeit der Platinsalze von A. und B. bestimmt. Mehrere unter einander übereinstimmende Löslichkeitsbestimmungen, welche zwischen 14 und 16° C. ausgeführt wurden, ergaben im Mittel, dass bei dieser Temperatur 1000 Theile Wasser lösen:

| Platinsalz von A. | Platinsalz von B. |
|---|---|
| 10.0 Theile | 10.5 Theile. |

### Krystallform der Platinsalze von A. und B.

Durch langsame Krystallisation aus wässriger Lösung lassen sich die Platinsalze von A. und B. in regelmässigen Krystallen erhalten. Hr. Prof. Groth in Strassburg hatte auf unsere Bitte die Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen. Glücklicher Weise sind dieselben nicht regulär, sondern quadratisch, so dass eine Vergleichung in krystallographischer Beziehung von der grössten Bedeutung ist. Hr. Groth hat die Krystalle in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bodewig gemessen, und absolut identisch gefunden. Seiner Güte verdanken wir folgende Notizen:

Krystallsystem. Tetragonal.

$a : c = 1 : 1.0854.$

Combination der Pyramide $P$ und der Basis $oP$, zuweilen noch des Prismas $\infty P\infty$:

| Winkel. | Beobachtet. | Berechnet. |
|---|---|---|
| $P : oP$ | = * 123°. 5′ | — |
| $P : P$ Polkante | 107 18 | 107 20 |
| $P : \infty P\infty$ | 126 15 | 126 21. |

### Vergleichung der pikrinsauren Salze von A. und B.

Es ist uns schliesslich gelungen, die Identität von A. und B. auch durch Schmelzpunktsbetimmungen darzuthun. Nach vielem Suchen fanden wir nämlich in den sehr charakteristischen Pikraten

schmelzbare und daher zum Vergleiche besonders geeignete Salze. Wie schon erwähnt, scheiden die Chloride von A. und B., in Alkohol gelöst, auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung dichte, aus glänzenden, gelben Nadeln bestehende Niederschläge ab. Dieselben wurden filtrirt, rasch mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Sie bilden dann feine, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln, die auf dem Platinblech unter mässiger Verpuffung verbrennen. Die aus beiden Chloriden bereiteten Salze zeigten keinerlei Verschiedenheit, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$N(CH_3)_2(C_2H_5)_2 \cdots O \cdots C_6H_2(NO_2)_3.$$

Bei der absoluten Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften schien es genügend eins derselben zu analysiren. Die Analyse des aus A. bereiteten ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_3\\ \cdots O \cdots\end{matrix}$ | 69.1 | 69.7 |

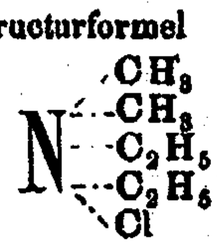
Aus Wasser umkrystallisirt bildeten beide Salze centimeterlange, diamantglänzende, sehr zerbrechliche Nadeln. An demselben Thermometer gleichzeitig im Schwefelsäurebade erhitzt, schmolzen beide Praeparate scharf und plötzlich im gleichen Moment bei 285° C.

---

Die mitgetheilten Versuche beweisen unzweifelhaft, dass die Salze

$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5Cl \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right. + CH_3Cl$$

identisch sind. Die Auffassung derselben als Molekularverbindungen, von denen die eine ein Molekül Chlormethyl, die andere ein Molekül Chloräthyl enthält, ist daher nicht zulässig, beide müssen vielmehr durch dieselbe Structurformel




ausgedrückt werden. Es ist wohl keine zu weit gehende Verallgemeinerung, wenn man hiernach eine analoge Constitution für alle Ammoniumchloride annimmt, und somit für das einfachste derselben, den Salmiak, die Constitution


folgert. Gegen die Zulässigkeit dieser Schlussfolgerung werden die Anhänger der unveränderlichen Trivalenz des Stickstoffs vielleicht den

Einwand erheben, dass bei unsern Versuchen die Alkoholradikale möglicherweise einen Platzwechsel erlitten haben können, dass also eine sogenannte Umlagerung eingetreten sein könne. Diesen Einwand absolut zu widerlegen, sind wir natürlich nicht im Stande. Da derselbe jedoch mit gleichem Rechte bei allen zu Structurbestimmungen benutzten Umsetzungen erhoben werden kann, da zudem bei den von uns zur Darstellung der beiden Chloride benutzten Reactionen die höchste Temperatur die des Wasserbades ist, so glauben wir diesem Einwande keine grössere Bedeutung beilegen zu sollen, als die, dass unsere Schlussfolgerung zwar nicht unumstösslich, mindestens aber ebenso sicher ist, wie die übrigen Schlüsse, die man bisher in der Chemie aus Bildung und Umsetzungen von Verbindungen auf deren Constitution zu ziehen gewohnt ist [1]).

Zürich, den 20. Februar 1875.

---

## 71. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 23. Februar.)

### XXII. Einwirkung von Anilin auf Dichlorhydrin.

Wie ich früher gezeigt habe (Ann. Chem. u. Pharm. 168, 37 ff.), geht bei der Einwirkung von schwacher, alkoholischer Ammoniaklösung auf Dichlorhydrin die Reaction ganz normal vor sich, indem sich zunächst salzsaures Diamidohydrin bildet nach der Gleichung:

$$C_3H_6Cl_2O + 2NH_3 = C_3H_6(NH_2)_2O.2HCl.$$

Dieses Salz aber erleidet beim Erwärmen oder beim Zusammenkommen mit Wasser ungemein leicht Zersetzung derart, dass es sich in Chlorammonium und salzsaures Glycidamin spaltet:

$$C_3H_6(NH_2)_2O.2HCl = NH_4Cl + C_3H_5(NH_2)O.HCl.$$

Es war mir nur einmal durch sehr vorsichtigen Ausschluss jeder Spur Wasser und fractionirtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether gelungen, reines Diamidohydrinsalz zu isoliren. Bei Wiederholung des Versuches — und ich habe denselben oftmals wiederholt in der Absicht, grössere Mengen zur eingehenderen Untersuchung darzustellen — hatte ich stets wieder mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen. Es ist in der That kaum möglich, jede Spur Feuchtig-

---

[1]) Nachdem eine erste Notiz über obige Untersuchung in der Züricher Correspondenz vom 11. Dezember 1874, in diesen Berichten (VII, S. 1748) veröffentlicht war, hat W. Lossen (diese Ber. VIII, S. 47) mitgetheilt, dass er mit Arbeiten in ähnlicher Richtung beschäftigt sei; den Resultaten derselben sehen wir mit Interesse entgegen. Wir werden selbstverständlich bei der weiteren Ausdehnung unserer Arbeit die von ihm reservirten Punkte vermeiden, behalten uns indessen im Uebrigen die fernere Ausarbeitung des von uns in Angriff genommenen Themas vor.

keit auszuschliessen, da man nach jeder fractionirten Fällung die Lösung aus einem Gefäss in ein anderes überfüllen muss. Dies brachte mich auf den Gedanken, ob es nicht leichter gelingen würde, durch Einwirkung einer organischen Aminbase auf Dichlorhydrin ein beständigeres, substituirtes Diamidohydrinderivat zu erhalten. Nach einer grossen Reihe von Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dörrenberg anstellte, ist es uns gelungen, durch Erhitzen von Anilin mit Dichlorhydrin die zweifach phenylirte Base, wir nennen sie Dianilinhydrin oder Diphenylamidohydrin, als schön krystallisirten Körper zu erhalten. Es ist dazu nöthig, auf 1 Mol. Dichlorhydrin 4 Mol. Anilin anzuwenden, so dass sich neben salzsaurem Anilin die freie Base bildet. Wendet man weniger Anilin an, so dass das salzsaure Salz des Dianilinhydrins entsteht, so erhält man nur schmierige Massen, die in Folge der leichten Zersetzbarkeit des letzteren Salzes gebildet werden. Es genügt das Gemenge von einem Mol. Dichlorhydrin und vier Mol. Anilin im zugeschmolzenen Rohr 16—20 Stunden einer Temperatur von 120—130° C. auszusetzen, um die vollständige Umsetzung nach folgender Gleichung zu bewirken:

$$C_3 H_6 (Cl_2) O + H (C_6 H_7 N) = C_3 H_6 (C_6 H_5 N)_2 O + 2(C_6 H_7 N . H Cl).$$

Beim Oeffnen der erkalteten Röhre ist kein Druck vorhanden, und die breiartige, von oft grossen Krystallen des Anilinsalzes durchsetzte Masse kocht man nun so lange mit Wasser aus, als dieses noch Anilinreaction zeigt; zuletzt bleibt, auf dem Wasser schwimmend, eine hellbraune, geschmolzene, beim Erkalten zu einem Harz erstarrende Masse zurück, aus der durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol das Dianilinhydrin in Form langer, weisser Nadeln vollkommen rein erhalten wird. Seine Analyse

lieferte: 74.25 pCt. C — 7.6 pCt. H — 11.3 pCt. N — die Formel: $C_{15} H_{18} N_2 O$

verlangt: 74.38 pCt. C — 7.4 pCt. H — 11.5 pCt. N. —

Von verdünnten Säuren wird das Dianilinhydrin leicht gelöst; sobald man diese Lösung aber erwärmt, erfolgt Zersetzung, die sich dadurch kundgiebt, dass die Flüssigkeit Anilinreaction erzeugt; die gleiche Zersetzung scheint schon beim längeren Stehen der Salzlösungen einzutreten, denn auch beim Eindunsten über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum hinterlassen diese Lösungen eine grünliche Masse, die ein Gemenge von salzsaurem Anilin mit einer halbflüssigen, grünen Schmiere ist. Wahrscheinlich erleidet hierbei das Dianilinhydrin eine ganz analoge Zersetzung, wie das Diamidohydrin, indem es in Anilin und Glycidanilin zerfällt; doch schreckten die Eigenschaften des neben Anilin entstehenden schmierigen Produktes von weiterer Untersuchung ab.

Löst man Dianilinhydrin in verdünnter Salzsäure in der Kälte und setzt sofort zu dieser Lösung Platinchlorid, so scheiden sich bald sehr schöne, gelbrothe Krystalle eines Doppelsalzes ab von der Zusammensetzung: $C_{15}H_{18}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Gefunden: 27.31 pCt. C. — 4.09 pCt. H — 30.17 pCt. Pt.
Berechnet: 27.48 pCt. C. — 3.53 pCt. H — 30.22 pCt. Pt.

## XXIII. Ueber die Destillationsprodukte des Chlorhydrinimids.

Mit Hrn. Nahmacher hatte ich früher (Ann. Chem. und Pharm. 168, 34) gefunden, dass bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids, $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$, welches aus der Einwirkung von starker alkoholischer Ammoniaklösung auf Dichlorhydrin resultirt, eine oder mehrere flüchtige Basen erhalten werden, die ihrem Geruch nach lebhaft an Nicotin und Coniin erinnern. Später habe ich über den gleichen Gegenstand in Gemeinschaft mit Hrn. Dörrenberg weitergearbeitet, und die dabei gewonnenen Resultate möchte ich im Folgenden vorläufig kurz zusammenstellen. — Wir haben im Ganzen 459 Grm. Chlorhydrinimid zur Destillation gebracht, und zwar es für das Beste gefunden, ohne Zusatz von Kalkhydrat, jedesmal Mengen von 25—30 Grm. in kleinen Retörtchen, die im Sandbad erhitzt werden, der Zersetzung zu unterwerfen. Während in dem Destillationsgefäss sehr bedeutende Mengen von Kohle zurückbleiben, erhält man ein Destillat, welches neben dem Geruch nach Ammoniak den oben erwähnten Geruch nach Coniin und Nicotin in hohem Grade besitzt und aus zwei Schichten besteht, einer unteren, wässrigen Lösung von Salmiak, kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, und einer oberen, einem tiefbraunen, dickflüssigen Oele. — Im Allgemeinen ist die Ausbeute an letzterem eine verhältnissmässig sehr geringe. Das Destillat schütteln wir mit Aether, welcher das Oel leicht und vollkommen aufnimmt, aus, lassen die abgehobene, ätherische Lösung längere Zeit über Schwefelsäure stehen, um das Ammoniak möglichst zu entfernen und ziehen dann, nachdem ganz verdünnte Salzsäure zugesetzt ist, den Aether im Wasserbade ab. Anfangs hatten wir versucht, aus dieser salzsauren Lösung durch Eindunsten die salzsauren Salze der Basen direkt zu gewinnen; allein das ist uns trotz vieler Mühe auf keine Weise gelungen, denn sobald man die Lösung auf dem Wasserbade eindampft, tritt starke Bräunung ein und man erhält beim vollständigen Eindunsten schliesslich eine braune, dicksyrupöse Masse, aus der sich auf keine Weise etwas Krystallinisches abscheiden lässt. Nach diesen Erfahrungen haben wir uns auf die Darstellung von Platindoppelsalzen beschränkt, indem wir, ohne weiter

zu erhitzen als nöthig ist um den Aether zu vertreiben, die direkt erhaltenen, salzsauren Lösungen mit Platinchlorid fractionirt fällten. In die ersten Fällungen, die von schmutzigbrauner Farbe und flockiger Beschaffenheit sind, scheinen die meisten harzigen Verunreinigungen mit hineingezogen zu werden. Sie ergaben bei den Analysen regelmässig einen Platingehalt von 20—22 pCt. — die folgenden Fractionen sind reiner roth gefärbt und werden immer platinreicher, bis sich endlich Fractionen von constant bleibendem Platingehalt einstellen, die nun auch von schön rein rother Farbe sind. Diese wurden analysirt und ergaben:

1) 30.8 pCt. C — 4.1 pCt. H — 6.3 pCt. N — 29.2 pCt. Pt.
2) 30.7 pCt. C — 3.9 pCt. H — 6.2 pPt. N — 29.2 pCt. Pt.

Es führen diese Zahlen zu einer Formel.

$C_{13}H_{18}N_3 . 2HCl . PtCl_4$, welche verlangt:

30.9 pCt. C — 4.0 pCt. H — 6.0 pCt. N — 28.6 pCt. Pt.

Selbstverständlich denke ich nicht daran, aus diesen Zahlen einen weiteren Schluss auf die Beziehungen der vorliegenden Base zu ziehen, aber auffallend ist es immerhin, dass die hier gefundene Formel: $C_{18}H_{25}N_3$, so nahe mit der Summe der Formeln von 1 Mol. Contin + 1 Mol. Nicotin = $C_{18}H_{29}N_3$ übereinstimmt.

Hat man nach dem Zusatz eines Ueberschusses von Platinchlorid die direkt entstandene Fällung abfiltrirt, so scheiden sich beim längern Stehen der Mutterlauge von neuem nicht unbeträchtliche Mengen einer Platinverbindung nach und nach aus. Diese letzteren Ausscheidungen, die sofort rein und krystallinisch erscheinen, sind etwas heller roth gefärbt, als das vorher beschriebene Doppelsalz. Ihre Analyse führte zu folgendem Resultat:

32.52 pCt. C — 3.98 pCt. H — 7.1 pCt. N — 26.9 pCt. Pt.

Diese Zahlen stimmen sehr gut zu der Formel:

$$C_{20}H_{28}N_4 . 2HCl . PtCl_4,$$

nach welcher sich:

32.56 pCt. C — 4.01 pCt. H — 7.5 pCt. N — 26.8 pCt. Pt

berechnen.

Merkwürdigerweise stellt sich auch hier wieder eine eigenthümliche Beziehung zum Nicotin heraus, denn entweder liegt diesem Salz eine einwerthige, dem Nicotin isomere (oder vielleicht auch nur durch einen Mindergehalt an Wasserstoff verschiedene, aber ihm sehr nahestehende) Base zu Grund, oder eine zweiwerthige Base von der doppelten Molekulargrösse des Nicotins.

Wenn man die Mutterlauge, aus welcher sich die zuletzt beschriebene Platinverbindung beim längern Stehen ausscheidet, vor deren Ausscheidung kocht, dann erhält man eine andere, bedeutend heller gelb gefärbte, viel platinreichere Verbindung als Niederschlag. Die Untersuchung dieser Verbindung ist jedoch noch nicht so weit

ausgeführt, dass ich jetzt schon genauere Angaben darüber machen könnte. — Ebenso bin ich gegenwärtig damit beschäftigt, die den oben beschriebenen Platinsalzen zu Grunde liegenden Basen in grösserer Menge darzustellen.

Freiburg, 20. Februar 1875.

---

## 72. C. Liebermann und G. von Rath: Ueber Anthracen- und Anthrachinoncarbonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seitdem durch Berthelot die von Harnitzky angegebene Bildung von Säurechloriden aus Phosgen und gewissen Kohlenwasserstoffen widerlegt ist, ist die von Graebe und dem Einen von uns bewerkstelligte Synthese der Anthracencarbonsäure das einzige Beispiel der directen Wirkung des Chlorkohlenoxyds in diesem Sinne geblieben. Es schien daher von Interesse Anthracencarbonsäure nach einer der zur Darstellung aromatischer Säuren allgemeiner üblichen Methoden herzustellen, und ihre Eigenschaften mit denen der aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd erhaltenen Säure zu vergleichen.

Wir haben dazu den Weg von der Sulfosäure durch das Nitril gewählt und das gewünschte Resultat erzielt.

Anthracen wurde bei möglichst niedriger Temperatur — um möglichst viel Monosulfosäure zu erhalten — mit Schwefelsäure digerirt; die in Kalisalze verwandelten Sulfosäuren ohne weitere Trennung mit ihrem gleichen Gewicht völlig entwässerten Blutlaugensalzes gemischt und in kleinen Antheilen aus kleinen, fast vollständig von dem Gemisch angefüllten Glasretorten destillirt. Dies Verfahren lieferte die verhältnissmässig beste, obwohl immerhin sehr spärliche Ausbeute an einem orangegelben, beim Erkalten erstarrenden Destillat, welches neben dem Nitril noch Anthracen enthielt. Da beide Verbindungen sich nur schlecht trennen liessen, wurde die Masse direct mehrere Tage lang mit alkoholischem Kali bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Die vom Alkohol befreite und filtrirte Flüssigkeit liess durch Salzsäure eine Säure in gelben Flocken niederfallen. Die Ausbeute daran betrug, offenbar weil ein grosser Theil des Materials bei der Temperatur der Blutlaugensalzschmelze zerfällt, höchstens 5 pCt. vom angewendeten Anthracen.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz durch Digestion mit kohlensaurem Baryt in ihr leichtlösliches Baryumsalz übergeführt; hierbei blieb eine geringe Menge eines schwerlöslichen Baryumsalzes, vielleicht der Dicarbonsäure angehörig, zurück. Die wiedergefällte Säure wurde mehrmals in derselben Weise behandelt, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Anthracencarbonsäure $C_{14}H_9.CO_2H$.

Anthracencarbonsäure ist in Wasser unlöslich; in Benzol schwer, in Aether, Eisessig und Alkohol leichter löslich. Aus letzterem Mittel wird sie beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen allmälig in hübschen, gelben Nadeln abgeschieden; bei schnellerem Eindampfen hingegen scheidet sie sich fast amorph aus.

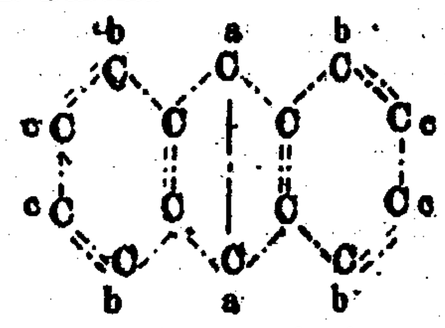
Die Säure zersetzt die Carbonate und bildet meist leichtlösliche Salze. Das Baryum- und Kalksalz trocknen zu amorphen, schwachgelblichen Massen ein, welche bei 130° wasserfrei sind und dann die Zusammensetzung $(C_{14}H_9.CO_2)_2Ca$ und $(C_{14}H_9.CO_2)_2Ba$ haben. Das schwerlösliche Bleisalz wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Bleizuckerlösung in Flocken gefällt. Das Baryumsalz wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, dagegen verliert das Ammoniaksalz beim Verdunsten seine Base. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren, je nach der Reinheit, grünlich bis blau; aus von jedem Stich in's Gelbe freien Salzlösungen wird die Säure aber immer mit gelber Farbe gefällt.

Beim Erhitzen der Anthracencarbonsäure mit Natronkalk, oder ihres Kalk- oder Barytsalzes für sich entsteht Anthracen, welches durch Ueberführung in Anthrachinon und Alizarin identificirt wurde.

So weit gleicht die Säure und ihre Salze im Aeusseren, der Zusammensetzung und Zersetzung der von Graebe und Liebermann auf anderem Wege erhaltenen. Ein kleiner Unterschied zeigt sich beim Krystallisiren der Säuren aus Alkohol, insofern die früher bekannte beim Verdunsten des Alkohols in langen Nadeln erscheint.

Bei der bisher geringen Bekanntschaft mit den Monosubstitutionsprodukten des Anthracens schien es von Interesse zu entscheiden, ob die beiden Anthracencarbonsäuren identisch oder isomer seien, indem letzterenfalls die Möglichkeit isomerer Monosubstitutionsprodukte des Anthracens allgemein geschlossen werden muss.

Die gegenwärtig wohl allgemein angenommene Constitution des Anthracens nach dem Schema:




würde drei Reihen isomerer Monosubstitutionsproducte (in a, b und c) zulassen.

Unsere Versuche haben nun die Isomerie unserer Säure mit der Gräbe-Liebermann'schen ergeben.

Die wesentlichen Unterschiede sind folgende:

Die Gräbe-Liebermann'sche Säure schmilzt bei 206° und geht dabei — aber theilweis schon bei 150° — unter Kohlensäureentwicklung in Anthracen über. Unsere Säure wird meist erst bei 220—230° weich und schmilzt unregelmässig gegen 260°. Dabei ist, selbst wenn die Temperatur längere Zeit auf 280° erhalten wird, keine stärkere Gasentwicklung bemerkbar. Bei höherer Temperatur sublimirt die Säure vollkommen unzersetzt in hübschen, orangegelben Nadeln, welche dieselbe Eigenthümlichkeit des Schmelzens zeigen, in verdünntem Ammoniak löslich sind, und daraus durch Säuren wieder gefällt werden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert die Gräbe-Liebermann'sche Säure Anthrachinon. Unsere Säure giebt davon nur Spuren und oxydirt sich im Uebrigen zu Anthrachinoncarbonsäure [1]). Es ist bemerkenswerth, dass ein Ueberschuss des Oxydationsmittels die Anthrachinoncarbonsäure stark angreift und die Ausbeute beträchtlich vermindert.

Die Oxydation der Anthracencarbonsäure verläuft nach der Gleichung:

$$C_{14}H_9 . CO_2H + O_3 = H_2O + C_{14}H_7\begin{cases}O_2\\CO_2H\end{cases}$$

Anthrachinoncarbonsäure.

Die Anthrachinoncarbonsäure ist in warmem Eisessig oder Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in stark glänzenden, derben, gelblichen Säulen, welche allmählig nachdunkeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 282—234°. Ihre bei 130° wasserfreien Baryt- und Kalksalze haben die Zusammensetzung $(C_{14}H_7O_2 . CO_2)_2Ba$ und $(C_{14}H_7O_2 . CO_2)_2Ca$, sind schwerer löslich als die entsprechenden Salze der Anthracencarbonsäure und scheiden sich beim Eindampfen krystallinisch aus; das Bariumsalz erscheint unter dem Mikroskop in längeren Nadeln, das Calciumsalz in kleinen Schuppen. Das Bleisalz fällt durch Bleizuckerlösung. Mit Zinkstaub und Kali erhält man eine, der bekannten des Anthrachinons ähnliche Farbenreaction. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure grösstentheils unzersetzt, bei höherer Temperatur dagegen zerfällt sie in Anthrachinon und Kohlensäure, ebenso zerlegen sich ihr Kalk- und Barytsalz bei trockner Destillation.

---

[1]) Bei einer aus unreinem Anthracen dargestellten Säure ergab die Oxydation zum Theil orangegelbe, in Ammoniak unlösliche Nadeln, welche sich durch Eigenschaften und Analyse als Phenanthrenchinon erwiesen. Es geht hieraus hervor, dass das dem Anthracen beigemischte Phenanthracen ebenso wie jenes und zwar eine sehr ähnliche Carbonsäure bildet, welche sich genau wie die Gräbe-Liebermann'sche Anthracencarbonsäure zum Chinon ihres Kohlenwasserstoffs oxydirt. Von weiterer Verfolgung derselben wurde Abstand genommen, da wir erfuhren, dass die Untersuchung des Phenanthracens auch in dieser Richtung im Laboratorium des Herrn Graebe in Angriff genommen ist.

Diese Anthrachinoncarbonsäure scheint identisch mit derjenigen zu sein, welche Weiler[1]) und Fischer[2]), bei der Oxydation des (aus Ditolylmethan und -äthan dargestellten) Methylanthracens erhielten.

Eine Anthrachinoncarbonsäure lässt sich auch direct aus der Anthrachinonsulfosäure durch das Nitril darstellen.

Die angegebenen Eigenschaften der beiden isomeren Anthracencarbonsäuren erklären sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass die durch Chlorkohlenoxyd entstehende Säure die Carboxylgruppe in a, die aus Anthracensulfosäure dargestellte dieselbe Gruppe in b oder c hat. Wird eine Säure von der erstgenannten Constitution oxydirt, so muss Kohlensäure austreten, weil die Chinonsauerstoffe an die Kohlenstoffatome a treten: bei letsterer kann sich die Oxydation der Kohlenstoffatome in a ohne Verdrängung der an b oder c befindlichen Gruppe vollziehen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

---

## 73. C. Liebermann: Ueber Trimethylhexaoxydiphenyl.

E. Fischer beschreibt S. 158 dieser Berichte in einer Mittheilung über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörulignon und Hydrocörulignon eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{16}O_6$, welche nach dem Verfasser sich um 1 Atom C vom Cörulignon unterscheidet und deren Entstehungsweise und Constitution Fischer nicht erklären zu können angiebt.

Hrn. Fischer ist es wohl entgangen, dass ich dieselbe Verbindung schon früher ebenso dargestellt und in meiner Abhandlung über Cörulignon (Ann. 169, 248) beschrieben habe. Ich bin dabei zu der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ gelangt, zu der auch Fischer's Analysen annähernd stimmen, so dass sich die Verbindung vom Cörulignon nicht um C, sondern um $CH_2$ unterscheidet. Die Schwefelsäure hat also einfach, wie auch schon von mir angegeben, ein Methoxyl in Hydroxyl verwandelt.

Ferner habe ich gezeigt, dass nur die leichte Oxydirbarkeit der Substanz daran Schuld ist, dass man sie im Chinon- statt im Hydrochinonzustand, also $C_{15}H_{14}O_6$ statt $C_{15}H_{16}O_6$ erhält. Fischer hat vielleicht den Hydrochinonzustand $C_{15}H_{16}O_6$ reiner erhalten; seine Verbindung unterscheidet sich dann um $CH_2$ vom Hydrocörulignon. In diesem Zustand enthält die Verbindung, wie ich zeigte, drei durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome. Die von mir vermu-

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 1186.
[2]) Ebendaselbst VII, S. 1196

thete Constitutionsformel wird daher durch die von Fischer ausgeführten Analysen des Kalium- und Bariumsalzes bestätigt. Die Verbindungen sind nämlich:

$$C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_3\\(OH)_3\end{matrix}\right. \qquad C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_3\\O''_3\\OH\end{matrix}\right. \qquad C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_3\\(OC_2H_3O)_3\end{matrix}\right.$$

Trimethylhexaoxydiphenyl. Trimethyloxydiphenylchinon. Acetylverbindung.

$$C_{12}H_6\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_3\\(OK)_2\\OH\end{matrix}\right.$$

Kalisalz.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbe-Akademie

---

## 74. Rud. Biedermann und A. R. Ledoux: Notiz über Mesitol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Rud. Biedermann.)

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche das vor Kurzem von uns beschriebene Mesitol mit dem von den HH. Fittig und Hoogewerff[1]) dargestellten Xylenol zeigt, schien uns eine genaue Vergleichung beider Körper mit einander geboten.

Wir haben daher mesitylensulfosaures Kalium, ein Körper, der nach den Vorschriften des Hrn. H. Rose[2]) leicht im Zustand der Reinheit zu erhalten ist, mit Kaliumhydrat verschmolzen. Bei der Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Masse mit Wasserdampf zeigten sich im Destillat verhältnissmässig nicht unbeträchtliche Mengen eines Phenols. Oefter wiederholte Operationen gaben gleich gute Resultate, die nicht besser ausfielen, wenn wir, genau nach Fittig und Hoogewerff verfahrend, das Gemenge des Kaliumsalzes mit Kaliumhydrat in Glasgefässen längere Zeit auf 285° erhitzten, wobei die grosse Menge der dem Glas entnommenen Kieselsäure sehr genirt.

Das Phenol krystallisirt beim Uebergehen mit Wasserdampf in sehr schönen, langen, weissen Nadeln und zeigte in allen seinen Eigenschaften die vollständigste Uebereinstimmung mit dem in Parallelversuchen aus der Diazoverbindung des Mesitylens dargestellten Phenol. Der Schmelzpunkt beider Körper liegt bei 68° bis 69°.

Zur weiteren Untersuchung wurde in früher beschriebener Weise das Monobromderivat dargestellt. Auch hier war vollständige Uebereinstimmung zu constatiren. Der Schmelzpunkt sowohl des aus der Diazoverbindung, als auch des aus der Mesitylensulfosäure sich ableitenden

---

[1]) Fittig und Hoogewerff, Liebig's Ann. Chem. 150, 329.
[2]) H. Rose, Inaug. Dissert. Göttingen, 1870.

Bromderivats liegt ; 80° [1]). Die analytischen Resultate sind die folgenden, wovon sich No. I., II., III. auf das Phenol aus Mesitylensulfosäure beziehen.

| | Theorie für Monobromxylenol $C^8H^9BrO$. | Versuch I. | II. | III. | IV. | V. | Theorie für Monobrommesitol $C^9H^{11}BrO$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 47.76 | 50.18 | — | — | 51.23 | — | 50.23 |
| H | 4.52 | 5.06 | — | — | 5.53 | — | 5.12 |
| Br | 39.80 | — | 37.46 | 37.66 | — | 36.98 | 37.21. |

Hiernach stehen wir nicht an, beide bromirte Phenole für identisch unter sich und mit Monobrommesitol zu erklären. Es entsteht also auch beim Schmelzen der Mesitylensulfosäure mit Kaliumhydrat Mesitol.

Wie die HH. Fittig und Hoogewerff haben auch wir bei der Destillation der Kalischmelze mit Wasserdampf einen Körper erhalten, welcher, weit schwerer flüchtig als das Mesitol, am Ende der Destillation übergeht, grösstentheils aber aus der rückständigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnen ist. Unserer Analyse nach ist dieser Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit Oxymesitylensäure. Einige Verschiedenheiten im Verhalten dieser und der von Fittig und Hoogewerff dargestellten Säure werden sich vermuthlich noch aufklären.

Da es uns nicht gelungen ist, aus dem Mesitol ein Bibromprodukt mit den von Fittig und Hoogewerff angegebenen Eigenschaften zu erhalten, obgleich wir beim Bromiren genau nach ihren Angaben verfuhren, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die genannten Chemiker in der That Xylenol in Händen gehabt haben. Dieselben erhielten stets ein Dibromid, während wir, in essigsaurer Lösung bromirend, ausschliesslich Monobrommesitol, bei Gegenwart von wenig Wasser oder das Mesitol direct mit Brom zusammenbringend, in gewisser Menge diesen Körper erhielten.

Jedenfalls entsteht beim Schmelzen der Mesitylensulfosäure mit Kali zunächst und in beträchtlicher Menge Mesitol und sodann Oxymesitylensäure. Denn auch wenn Mesitol mit Kalihydrat geschmolzen wird, erhält man einen Körper, der mit Eisenchlorid die violetblaue Reaction der Oxymesitylensäure liefert. Dass das schmelzende Kali noch weiter auf die Oxymesitylensäure einwirkt und die Bildung von Xylenol veranlasst, haben wir nicht bemerkt.

[1]) In unserer früheren Mittheilung steht fälschlich 81°.

## 75. F. Fittica: Ueber Azobenzoësäuren, eine vierte Mononitro- und eine fünfte Dinitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Zur experimentellen Prüfung der in diesen Berichten [1]) ausgesprochenen Vermuthung, dass die Azobenzoësäure vielleicht mit der Parazobenzoësäure identisch sei, habe ich die Aether derselben verglichen, von denen der eine bereits von Strecker [2]) aus der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure erhalten worden ist. Er zeigt rothgelbe Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind, und den Schmelzpunkt bei 97° (Strecker sagt: der Aether schmilzt einige Grade unter dem Siedepunkte des Wassers). Um den Aether der Parazobenzoësäure zu gewinnen, bereitete ich mir durch Oxydation des gewöhnlichen Nitrotoluols mit Salpetersäure Paranitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 238° — 240° führte diese in den Aether über (Schmelzpunkt 57°, wie in den Annalen angegeben) und behandelte den letzteren mit Natriumamalgam, Wasser und soviel Essigsäure, als zur successiven Abstumpfung des gebildeten Natriumhydrats erforderlich war. Dies ist die Strecker'sche Methode, wodurch das Entstehen brauner Zersetzungsprodukte verhindert wird. Nach vollendeter Einwirkung habe ich den Aether mit Wasser ausgefällt, mit kohlensaurem Natron in der Wärme gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet dann gelbliche, dicke, prismatische Krystalle, die in Alkohol etwas weniger löslich sind, als der Azobenzoësäureäther von Strecker. Er zeigt den Schmelzpunkt bei 88°. Damit war meine Vermuthung als irrig erwiesen und die Isomerie der beiden Azobenzoësäuren bestätigt. Es erübrigt noch, dieselbe Vergleichung auch auf die Orthobenzoësäure auszudehnen, mit welcher ich mich zunächst zu beschäftigen gedenke.

Bezüglich der Nitrobenzoësäuren hat zuerst Griess [3]) darauf aufmerksam gemacht, dass beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen durch Ernst [4]) verbesserten Methode neben der gewöhnlichen Metanitrobenzoësäure eine gewisse Menge Orthosäure zu gleicher Zeit entsteht, und hat er die Trennung derselben mit Hülfe der Bariumsalze bewerkstelligt. Als ich nach dieser Methode verfuhr, bemerkte ich, dass die aus dem schwerlöslichen Salze durch Salzsäure frei gemachte Metasäure nicht den Schmelzpunkt bei 141° zeigte, wie in den Lehrbüchern für sie angegeben ist, sondern dass sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 125° schmolz.

Beim Nachschlagen der Literatur liefen mir die Notizen von

[1]) Berichte VII, S. 1860.
[2]) Annal. 129, S. 129.
[3]) Annal. 166, S. 129.
[4]) Jahresb. 1860, S. 299.

Fischer[1]) sowie Wilbrandt und Beilstein[2]) unter, welche für die gewöhnliche Nitrobenzoësäure den Schmelzpunkt 127° angeben und auch die Eigenschaften derselben documentiren, schon beim Erhitzen mit Wasser unter diesem zu schmelzen, eine Eigenschaft, die ich auch bei meiner Säure antraf, und deren Erscheinung noch zu erklären bleibt. — Durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die Nitrosäure war ich erstaunt, nicht die bei 172°—174° [3]) schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Metaamidobenzoësäure zu gewinnen und nur der Aethyläther der Nitrobenzoësäure zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt (40°) des Nitrobenzoësäureäthers, wie ihn V. Meyer und Stüber angeben[4]).

Um diese eigenthümlichen Beobachtungen mit den früheren Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen habe ich versucht, die bei 141°—142° schmelzende sogenannte Metanitrobenzoësäure zu erhalten, aber indem ich sie wirklich erhielt, machte ich die Erfahrung, dass dieselbe ein Gemisch von 2 isomeren Säuren sei, von denen die eine im reinen Zustande bis jetzt nicht dargestellt zu sein scheint und eine neue vierte Mononitrobenzoësäure repräsentirt, während die andere die gewöhnliche oben erwähnte bei 125° schmelzende Nitrobenzoësäure ist.

Ueber Nitrobenzoësäuren liegen eine ganze Reihe von Berichten vor. Die gewöhnliche Metanitrobenzoësäure stellte der Entdecker Mulder bekanntlich aus Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure dar. Sie wurde dann erhalten durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure sowie von einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure (Gerland, Ernst) auf Benzoësäure. Die Beschreibungen ihrer Eigenschaften stimmen so ziemlich bei den meisten Beobachtern überein mit Ausnahme des Schmelzpunktes. Die erste Notiz über den Letzteren finde ich bei Fischer[5]) (127°), es folgt dann eine Angabe von Naumann[6]) (141°—142°), die noch jetzt für die Lehrbücher besteht. Eine zweite Mononitrobenzoësäure (Para- Schmelzpunkt 240°) haben dann Fischer[7]) sowie Wilbrandt und Beilstein[8]) dargestellt; dabei ist zu bemerken, dass die Letzteren, welche rohes Nitrotoluol oxydirten, aus diesen Oxydationsprodukten neben Paranitrobenzoësäure noch Metanitrobenzoësäure erhielten, die ihrer Beschreibung nach mit meiner bei 125° schmelzenden Säure identisch war, welche ich kürzlich ebenfalls bei der Bereitung der Paranitrobenzoësäure abschied.

---

[1]) Annal. 127, S. 140.
[2]) Annal. 128, S. 257.
[3]) Hübner und Biedermann Ann. 147, S. 268.
[4]) Annal. 165, S. 186.
[5]) Annal. 127, S. 140.
[6]) Annal. 138, S. 205.
[7]) Annal. 127, S. 137.
[8]) Annal. 128, S. 257.

E. J. Mills[1]) unterschied darauf vier verschiedene Mononitrobenzoësäuren. α-Nitrobenzoësäure ist nach ihm die gewöhnliche (Schmelzpunkt 128°) β-Säure gleicht der jetzigen Paranitrobenzoësäure; γ-Säure, entstanden durch Digestion von Benzoësäure mit Salpetersäure bei 100° schmilzt nach Mills bei 135°—142° und endlich wird nach diesen Untersuchungen die δ-Säure erhalten aus den Mutterlaugen der γ-Säure und schmilzt bei 141°. Sie ist wahrscheinlich gleich der heutigen Orthonitrobenzoësäure.

Ich habe eine bei 138°—141° schmelzende, unter heissem Wasser nicht zu einem Oele zusammenfliessende Nitrobenzoësäure erhalten, als ich genau nach Gerland 1 Theil Benzoësäure mit einem Gemisch von 2 Theilen Salpeter und zwei Theilen Schwefelsäure (nicht 3 Theile nach Ernst und Griess) bis zum Teigigwerden des Gemenges erwärmte. Diese Säure ist, wie sich ergeben wird, ein Gemenge von 2 Mononitrobenzoësäuren und da es mir nach dem Lesen der Mill'schen Berichte wahrscheinlich erschien, dass dasselbe vielleicht nur durch länger dauernde, gegenseitige Einwirkung der Substanzen oder durch Einfluss einer höheren Temperatur entstanden sei, so habe ich auch versucht, es aus Salpetersäure mit Schwefelsäure in der Hitze zu bereiten. Wenn auch diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so scheinen sie doch meine Voraussetzung zu bestätigen.

Sättigt man die bei 138°—141° schmelzende Nitrobenzoësäure kochend mit Barytwasser und lässt auskrystallisiren, so gewinnt man aus dem schwerlöslichen Salz, wie oben erwähnt, die gewöhnliche, in heissem Wasser leichter, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, bitter schmeckende, bei 125° schmelzende Mononitrobenzoësäure. Die Mutterlauge der Salze kann sehr weit eingeengt werden, ohne dass die andere Bariumverbindung auskrystallisirt, und es lässt sich hierdurch der Rest des schwer löslichen Salzes entfernen. Versetzt man nun die Mutterlauge mit Salzsäure, so erhält man eine neue, vierte Mononitrobenzoësäure, die aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann und schon in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Aus der wässerigen Lösung fällt sie beim Erkalten in sehr schwach gelblich gefärbten, kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln nieder. Sie ist fast geschmacklos, ihr Schmelzpunkt liegt bei 178°—179°, und sie erstarrt wieder bei 175°. Noch will ich bemerken, dass bei der Nitrirung speciell nach Gerland nicht alle Benzoësäure angegriffen wurde, dass ich die letztere aber durch lang fortgesetzte Destillation mit Wasserdampf aus dem rohen Nitroprodukt entfernt habe; hingegen lieferte die Methode von Ernst (drei Theile Schwefelsäure auf 2 Theile Salpetersäure) mir stets ein ganz nitrirtes Präparat, aus welchem keine Benzoësäure abdestillirt werden konnte.

---

[1]) Jahresb. 1866, S. 342.

Die Aehnlichkeit der Entstehung und die Eigenschaften der neuen Säure können vermuthen lassen, dass dieselbe eine verunreinigte Orthonitrobenzoësäure sei, indessen habe ich die letztere nach Griess ebenfalls erhalten und besonders in ihrem Schmelzpunkt (142°—143°), ihrem süssen Geschmack und ihrer Ueberführung in Anthranilsäure erkannt. Dass die neue Säure keine Anthranilsäure liefert, wird beschrieben werden.

Ueber Amidobenzoësäuren liegen ebenso wie über Nitrobenzoësäuren mannigfache Berichte vor. Metaamidobenzoësäure ist von Zinin zuerst aus Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium dargestellt worden, aber die späteren Chemiker haben sie zumeist mit Zinn und Salzsäure aus der Nitrosäure erhalten. Ihren Schmelzpunkt geben Wilbrandt und Beilstein[1]), sodann aber Hübner und Biedermann[2]) zu 172°—174° an. Eine mit gleichen Eigenschaften begabte und einen ähnlichen Schmelzpunkt (173°—175°) zeigende Amidobenzoësäure hat auch Aug. Faust[3]) aus Nitrophtalsäure gewonnen. Alle Berichte geben an, dass die Metaamidobenzoësäure in kaltem Wasser schwer löslich ist und deshalb mit Essigsäure aus alkalischer, kalter Lösung ausfällt. Orthoamidobenzoësäure (144°) und Paramidobenzoësäure (186°—187°) sind als Anthranilsäure resp. Amidodracylsäure bekannt.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrobenzoësäure von 125° Schmp. habe ich eine von den bekannten verschiedene, vierte Amidobenzoësäure erhalten. Dieselbe bildet ein ziemlich leicht lösliches Zinndoppelsalz in gelbbräunlichen Nadeln und fällt aus alkalischer Lösung durch Essigsäure nicht aus. Sie ist noch leichter in Wasser löslich als die Anthranilsäure, daher schwer rein darzustellen, und zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser mikroskopische, gelbliche Nadeln, die bei 154°—156° schmelzen und dann lange flüssig bleiben.

Ich habe auch die neue Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure behandelt und gefunden, dass die daraus entstehende Amidosäure ein in prachtvollen, weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz giebt, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Aus kalter, alkalischer Lösung wird sie durch Essigsäure als weisse Masse ausgefällt, und scheint es mir nach den bis jetzt gediehenen Untersuchungen, dass diese Amidosäure mit der bekannten Metamidobenzoësäure identisch ist.

Auch den Aether der Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 125° habe ich untersucht und dabei gefunden, dass derselbe, wie oben an-

---

[1]) Annalen 128, S. 265.
[2]) Annalen 147, S. 268.
[3]) Jahresb. 1869, S. 651.

gegeben, bei einer Temperatur (40°) schmilzt, die von V. Meyer u. O. Stüber[1]) als diesem Aether eigenthümlich angegeben ist. Aus demselben entsteht auch der oben erwähnte Strecker'sche Azobenzoësäureäther, und füge ich noch hinzu, dass auch aus dem Nitrobenzoësäuregemisch (138°—141°) derselbe gewonnen werden konnte neben einem in Wasser untersinkenden Oel, womit die Beobachtung von Hübner und Bente[2]) übereinstimmt.

---

Aus dem Vorhergehenden erhellt die Existenz einer vierten Mononitrobenzoësäure. Es erheischt aber die Vorsicht, Untersuchungen, welche, wie diese, einer ziemlich allgemein angenommenen Hypothese zuwider laufen, wiederholt auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Ich behalte mir daher vor, meine obigen Untersuchungen zu bestätigen. Wird, woran ich nicht zweifle, dadurch dasselbe Resultat erhalten, so schliesst sich dieses unmittelbar an die in diesen Berichten VII, S. 1357 erwähnten Beobachtungen an, und damit würde, falls man nicht die Hypothese von der Verschiedenwerthigkeit der Wasserstoffe am Benzolkern zu Hülfe zöge, die Unhaltbarkeit der jetzigen Vorstellung über die Seitenketten im Benzol dargethan sein. Uebrigens scheint es mir, dass obige Untersuchungen bezüglich der Entstehung einer vierten Mononitrobenzoësäure anklingen an diejenigen Kolbe's[3]) über die Umwandlung von Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure.

---

Ich habe versucht, aus Orthonitrotoluol (Siedep. 221°—223°) eine Nitrobenzoesäure zu erhalten. Es ist bekannt, dass jenes durch Chromsäure völlig verbrannt wird; auch sind Versuche gemacht, dasselbe mit Salpetersäure zu oxydiren, und es wird angegeben, dass es dadurch kaum angegriffen werde. Ich habe das nicht bestätigt gefunden. Wird Orthonitrotoluol mit Salpetersäure von 1.2—1.3 spec. Gew. längere Zeit (5—8 Tage lang) am aufsteigenden Kühler gekocht, so bildet sich eine Nitrosäure, welche aus dem Gemisch durch Verdampfen der Salpetersäure im Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit kohlens. Natron gewonnen werden kann. Durch Salzsäure fällt eine gelbliche Substanz aus, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, aus vielem heissen Wasser aber in prachtvoll seidenglänzenden, dünnen, gelblichen Blättchen krystallisirt. Sie zeigt den Schmelzpunkt bei 234°. Eine Verbrennung gab fast genau die Zahlen für Dinitrobenzoësäure.

Die Entstehung einer Dinitrobenzoësäure aus einem Mononitrotoluol scheint mir interessant. Es wäre von Wichtigkeit, diese fünfte

---

[1]) Annalen 165, S. 186.
[2]) Diese Ber. VI, S. 806.
[3]) Journ. f. pract. Chemie 1875, S. 24.

Dinitrobenzoësäure in eine Amidosäure überzuführen, wodurch vielleicht eine der von Griess entdeckten und in diesen Berichten[1]) erwähnten Diamidobenzoësäuren entstehen könnte. Ich gedenke diesen Versuch in nächster Zeit auszuführen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium.

## Correspondenzen.

**76. H. Schiff, aus Florenz, den 13. Februar 1875.**

Im Jahresbericht pro 1874 der önologischen Station zu Asti giebt J. Macagno folgende Methode zur Bestimmung von Glycerin und Bernsteinsäure im Wein. Ein Liter Wein wird mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat digerirt und mit demselben im Wasserbade abgedampft. Nach Zusatz einer weiteren, kleinen Menge von Bleioxyd zieht man mit absol. Weingeist aus, behandelt die weingeistige Lösung mit Kohlensäure, filtrirt vom gefällten Bleicarbonat und erhält dann beim Eindunsten fast reines Glycerin. Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit einer 10proc. wässrigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgekocht, die Lösung durch $H^2S$ entbleit, nach dem Wegkochen des $H^2S$ genau mit $NH^3$ neutralisirt und durch Eisenchlorid gefällt. In dieser Weise soll alle Bernsteinsäure als Eisensalz erhalten werden. Nach der Verbrennung des Salzes wird aus dem Eisengehalt die Bernsteinsäure berechnet. Nach diesem Verfahren fand sich in verschiedenen Weinen 5—6 p. m. Glycerin und 1—2 p. m. Bernsteinsäure. Bei grösserem Alkoholgehalt wurde im Allgemeinen auch grösserer Gehalt an den genannten beiden Stoffen gefunden.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs schlägt E. Grassi (l. c.) vor, die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit durch Aetzbaryt zu fällen. Wird der Niederschlag mit gesättigter Lösung von Salmiak oder Ammoniumnitrat erwärmt, so bleibt nach dem Erkalten nur Baryumtannat ungelöst. Letzteres wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Gerbstoff in dieser Lösung durch Kaliumpermanganat titrirt. Die nur 1 p. m. starke Permanganatlösung ist bezüglich ihres Wirkungswerthes empirisch auf ein käufliches Tannin titrirt. Grassi verbindet diese Bestimmung mit einer bereits beschriebenen Methode zur Bestimmung des Weinfarbstoffs (vgl. diese Ber. VII, p. 359). Nur bringt er für je 1 Gwth. verbrauchten Permanganats statt der früheren 1.5 jetzt nur 1.1 Gwth. Farbstoff in Rechnung. In beiden Bestimmungen stimmen die berechneten Resultate nicht mit der angegebenen Titerstellung des Permanganats überein.

[1]) Diese Berichte VII, S. 1227.

E. Grassi hat bei dieser Gelegenheit ein mittelst Tannin in der angegebenen Weise erhaltenes und bei 90° getrocknetes Baryumtannat analysirt und darin:

44.6 pCt. C, 2.0 pCt. H und 18.1 pCt. Ba

gefunden. Auf Digallussäure $C^{14}H^{10}O^{9}$ bezogen, würde dies sehr nahe der Formel:

$$Ba\left\langle\begin{matrix} C^{14}H^{9}O^{9} \\ C^{14}H^{9}O^{9} \end{matrix}\right. \quad \text{mit 43.1 pCt., 2.3 H und 17.6 Ba}$$

entsprechen (vgl. Annalen d. Chem. 175, S. 169).

J. Macagno (l. c. auch Gazz. chim. IV, p. 567) fällt zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure letztere als Ammoniumphosphomolybdat, reducirt darin die $MoO^3$ durch Zink und Schwefelsäure zu $Mo^2O^3$, oxydirt dieses nach Entfernung des Zinks durch Kaliumpermanganat auf's neue zu $MoO^3$, und berechnet die Menge $MoO^3$ aus dem verbrauchten Permanganat. Für je 90 Th. $MoO^3$ bringt er dann, einer von ihm berechneten mittleren Zusammensetzung des Ammoniumphosphomolybdats entsprechend, 3 Theile $P^2O^5$ in Rechnung. — Der Autor hat die dieser Methode als Basis dienenden Zwischenreactionen nicht quantitativ untersucht und die bei rein empirischen Bestimmungen verbrauchte Menge von Permanganat stimmt mit der von der Gleichung:

$$5Mo^2O^3 + 6MnKO^4 = 10MoO^3 + 6MnO + 3K^2O$$

verlangten Menge auch nicht einmal annähernd überein. Berechnet man die anscheinend ausgezeichnet gut stimmenden Resultate auf Grundlage der Angaben des Autors, so ergiebt sich ein Ausfall von mindestens 35 pCt. Phosphorsäure selbst dann, wenn man statt des angenommenen Verhältnisses zwischen $MoO^3$ und $P^2O^5$ 90 : 3 auch das Maximum 90 : 4 in Rechnung bringt.

Zu diesen Berechnungen bin ich durch den Umstand veranlasst worden, dass ich selbst vor längerer Zeit (1858) und zu ähnlichem Zwecke die Reduction der $MoO^3$ quantitativ studirt hatte. Ich habe mich damals sehr bald überzeugt, dass diese Reaction keine brauchbare Methode zu quant. Bestimmungen abgeben kann. Eine Reduction zu $MoO^2$ oder $Mo^2O^3$ wird nur durch lange dauernde, schwache Einwirkung erzielt. Bei rascher Reduction in kürzerer Zeit hat man stets Gemenge von intermediären Oxyden vor sich, selbst dann, wenn die Masse gleichförmig dunkelbraun erscheint. Diese Thatsache wird auch durch die Versuche Macagno's vollständig bestätigt, sobald man dieselben nach den vorliegenden Angaben richtig berechnet. Dieselben stimmen annähernd nur in dem Falle einer unregelmässigen Reduction zu intermediären Oxyden, welche auf ein Mol. $Mo^2O^3$ noch 1, 2 oder 3 Mol. $MoO^3$ enthielten.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen von Kuhlmann hat

L. Pesci (Enciclopedia chim.) einige Versuche über die Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung angestellt, namentlich bezüglich des Verhaltens des Eisenoxyds bei beschränktem Zutritt oder gänzlichen Abschluss der Luft. Als Ammoniakquelle diente ein breiförmiges Gemenge von Leim oder Albumin mit Aetzkali, in welches man Eisenoxyd einrührte und dann das Gemenge eine Woche lang bei 20—30° stehen liess. Bei Luftzutritt erfolgte die Bildung von Nitrit, ohne dass Reduction des Eisenoxyds nachweisbar war. Das gebildete Oxydul wird sogleich wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. War die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, so konnte eine geringe Reduction nachgewiesen werden. Eine reichlichere Reduction hatte statt, wenn man die Einwirkung unter einer Wasserschicht vor sich gehen liess. In mehreren frisch abgelösten Proben von Mauersalpeter hat Pesci Nitrite nachweisen können. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, daran zu erinnern, dass Boettger bereits 1869 im käuflichen Rohsalpeter, und sogar auch im gereinigten, die Gegenwart von Nitriten nachgewiesen hat.

---

### 77. A. Henninger, aus Paris, 24. Februar 1875.

#### Akademie, Sitzung vom 8. Februar.

Hr. Lecoq de Boisbaudran zeigt, dass man, im Widerspruche zu den Angaben des Hrn. Gernez, bei 42° gesättigte Lösungen von Chromalaun auf — 20°, ja sogar auf — 38° abkühlen kann, ohne sie zum Krystallisiren zu bringen; die Lösungen müssen natürlich von jeder Spur festen Chromalauns oder eines anderen Alauns frei sein. Beim Abkühlen gefriert einfach das Wasser und nach dem Schmelzen des Eises findet man nicht die geringste Spur von Krystallen. Oeffnet man dagegen die zugeschmolzene Röhre, so krystallisirt die Flüssigkeit häufig freiwillig (durch Hineinfallen in der Luft schwebender Alaunsplitter), wenn nicht, so bringt das Hineinwerfen einer Spur Chromalauns immer eine Abscheidung von violetten Chromalaunkrystallen hervor. Wenn daher Hr. Gernez zur Stütze seiner Ansicht, dass grüner Chromalaun in Lösung sich nicht freiwillig in die violette Modification zurückverwandelt, angiebt, dass die bei 42° gesättigte Lösung des violetten Salzes beim Abkühlen Krystalle liefert, so beruht dies auf einem Irrthum, und aus der Thatsache, dass alle grüne Lösungen beim Abkühlen nicht krystallisiren, lässt sich folglich nicht der Schluss ziehen, dass dieselben kein violettes Salz enthalten.

Die vorliegende Notiz, in der noch einige Prioritätsfragen erörtert werden, wird wohl der langen Debatte zwischen den HH. Gernez und Lecoq de Boisbaudran ein Ende setzen.

Akademie, Sitzung vom 15. Februar.

Hr. Becquerel sucht, indem er seine Untersuchungen über elektrocapillare Wirkungen fortsetzt, die Beziehungen derselben zu den Phänomenen der Endosmose aufzuklären. Die elektrocapillaren Ströme sind nach ihm die Ursachen der Metallreductionen oder anderer chemischer Processe, welche die Endosmose häufig begleiten, und dieselben Ströme wirken auch als mechanische Kraft, um die Flüssigkeiten und die aufgelösten Substanzen von der positiven Flüssigkeit nach der, in der chemischen Reaction negativen Flüssigkeit überzuführen. In allen Fällen, wo die elektrochemische Wirkung mächtig ist, findet keine Endosmose statt, sei es bei Anwendung von organischen, durchdringlichen Scheidewänden, oder von gespaltenen Röhren, insofern als die gelösten Substanzen nicht diffundiren können, da sie ja in den capillaren Zwischenräumen zersetzt werden. Es folgt hieraus, dass die Resultate je nach der Affinität, welche die beiden Flüssigkeiten für einander besitzen, variiren müssen. Die chemische Wirkung und die mechanische Wirkung sind gegenseitig complementar: wenn die chemische Wirkung sehr schwach ist, so überwiegt die Diffusion.

Bei 34 verschiedenen Versuchen hat Hr. Becquerel in 27 Fällen eine Osmose in der Richtung des elektrocapillaren Stromes beobachtet; die 7 anderen Fälle machen eine Ausnahme, da hier die Osmose in entgegengesetzter Richtung stattfand. Indem ich einige Versuche der grossen Arbeit übergehe, fasse ich mit Hrn. Becquerel die Bedingungen zusammen, welche erfüllt sein müssen, damit elektrocapillare Wirkung und Endosmose, oder das eine oder das andere Phänomen stattfindet. 1) Zwei verschiedene Flüssigkeiten, welche chemisch aufeinander einwirken, getrennt durch eine durchdringliche Scheidewand organischer oder anorganischer Natur, sind erforderlich. 2) Sollen elektrocapillare Ströme entstehen können, so darf die Durchdringlichkeit nicht so gross sein, dass Diffusion oder Filtration stattfinden könnte, denn in diesem Falle geht Wechselzersetzungen vor sich, welche krystallisirte oder nicht krystallisirte Verbindungen erzeugen. 3) Die Durchdringlichkeit muss jedoch andererseits vollkommen genug sein, um die beiden Flüssigkeiten hinlänglich in Berührung zu bringen, damit eine zur Erzeugung eines elektrocapillaren Stromes längs der Wände der Capillarräume hinreichende Menge Elektricität entbunden werden kann. 4) Es findet nur dann Diffusion statt, wenn die Lösungen, oder vielmehr die darin enthaltenen Substanzen, nicht vollständig in den Capillarräumen durch die elektrocapillaren Ströme zersetzt werden. 5) Im Organismus scheinen die Bedingungen zur Erzeugung der elektrocapillaren Wirkungen erfüllt zu sein, denn man beobachtet hier keine Diffusionsphänomene welche von Wechselzersetzungen begleitet wären. 6) Die Intensität der Elektrocapillar-

ströme hängt von mehreren Ursachen ab, von der elektromotorischen Kraft, folglich der Affinität der beiden Flüssigkeiten und von der Grösse der Poren. In einem zweiten Theile seiner Abhandlung beweist der Verfasser die Existenz von Elektrocapillarströmen in dem lebenden Organismus. Er zeigt, dass die äusseren Theile der Capillargefässe die negativen Pole bilden, während die inneren Wände der Capillargefässe positiv sind. Es folgt hieraus, dass die Oxydationen im Blute vor sich gehen, und dass, wenn Osmose stattfindet, dieselbe gegen die Muskeln gerichtet ist.

Das Innere der Muskeln ist elektronegativ und die Peripherie positiv; andererseits sind die Theile des Muskels, welche den Knochen berühren, negativ, im Vergleich zu den äusseren Theilen. Man hat natürlich die Elektrocapillarströme zwischen zwei einzelnen Muskelfibern nicht bestimmen können und die obigen Resultate geben nur die Summe aller Elementarströme.

Endlich bespricht Hr. Becquerel einige Knollengewächse und besonders die Kartoffel in Bezug auf die Vertheilung der Elektrocapillarströme. Im Transversalschnitt der Kartoffel kann man vier concentrische Schichten unterscheiden, A, B, C, E (A innerer Theil; E Schale) zwischen denen Ströme circuliren, deren elektromotorische Kräfte durch folgende Zahlen ausgedrückt werden können.

$$AB = -10.25;\ CB = 16.5;\ EC = 10,8.$$

Nun ist aber $AE = EC + CB + AB$, oder wenn man die entsprechenden Werthe in die Gleichung einführt: $AE = 17.05$; die direkte Bestimmung dieser Grösse ergab 21. Das innere der Kartoffel ist negativ im Vergleich zu der Schale, welche positiv ist, so dass im Inneren die Oxydation am lebhaftesten ist.

### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Februar.

Hr. R. D. Silva hat die Einwirkung einiger Natriumalkoholate auf Monobromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ studirt. Erhitzt man diesen Körper mit Natriumalkoholat $C_2H_5ONa$ in zugeschmolzenen Röhren auf 145—150°, so scheidet sich Bromnatrium ab und beim Destilliren des Röhreninhaltes geht nach dem Alkohol ein krystallinisches Produkt von eigenthümlichem Geruch über, welches zwischen 220 und 240° siedet. Hr. Silva hat es noch nicht analysiren können, aber alles drängt zu der Meinung, dass es der Formel $C_{10}H_{15}(OC_2H_5)O$ entsprechend zusammengesetzt ist. Dieser Körper fixirt nicht direkt Brom. Dass derselbe nicht durch Verlust von Bromwasserstoff aus dem Monobromkampher entstanden ist, und sehr wahrscheinlich der Alkohol an der Reaction theilgenommen hat, geht daraus hervor, dass Natriumpropylat und Natriumisopropylat bei ihrer Einwirkung auf Monobromkampher von der vorhergehenden Substanz verschiedene Produkte von eigenthümlichem Geruche liefern.

Fügt man nach Hrn. Bong Cyankalium zu der sauren Lösung eines Kupfersalzes, so entsteht eine rothe Färbung; der Körper, der diese Färbung verursacht, hat nicht isolirt werden können, da er zu unbeständig ist. Er verbindet sich aber mit Eisen und erlangt dadurch eine grosse Stäbilität. Man versetzt ein saures Kupfersalz mit einem Ueberschuss von Cyankalium und fügt dann ein Eisensalz hinzu. Die Lösung färbt sich purpurroth und giebt mit Säuren einen Niederschlag, den man durch Lösen in Ammoniumcarbonat, neue Fällung und mehrmalige Wiederholung des Processes, und zuletzt durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff reinigt.

Was nun die so bereitete Substanz ist, hat Hr. Bong nicht der Gesellschaft mitgetheilt. Er sagt nur, dass die Körper, welche er dargestellt, alle purpurroth gefärbt sind und die allgemeine Formel $Fe\,Cy_6\,H_8\,O_4\,(M')_2$ besitzen, worin M ein einatomiges Metall repräsentirt. Diese Verbindungen widerstehen den siedenden Alkalien, den verdünnten Säuren, dem Schwefelammonium, dem Lichte.

Die freie Säure soll sich unter Abscheidung von Berlinerblau an der Luft zersetzen.

Ich bedauere, keinen genaueren Bericht von der Arbeit des Hrn. Bong abstatten zu können, aber dies ist alles, was ich aus seiner zu allgemeinen und dadurch wenig klaren Mittheilung habe herausfinden können.

---

### 78. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 9./21. Januar 1875.

Hr. D. Mendeléjeff hat in Gemeinschaft mit Hrn. Inostranzeff während der Weihnachtsferien eine Excursion unternommen, um die Lagerstätten des Sphärosiderites zu untersuchen, die sich auf dem Gute Sinowjewo des Hrn. Anziferoff (Gouvernement Orloff, Kreis Krim) befinden. Ungeachtet des die Erde bedeckenden Schnee's konnten die genannten Herren an den Abhängen und in den Schluchten eine grosse Menge und Ausdehnung dieses Erzes beobachten. Diese Lager erstrecken sich nach den vorläufigen Bestimmungen 6 Werst (1 W. circa 1 Kilometer) von N. nach S. und 3 Werst von W. nach O. Es ist anzunehmen, dass das Erz eine weit grössere Ausdehnung habe, was jedoch in dieser Jahreszeit nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Wenn man das Niveau des kleinen Flüsschens als Grundlage nimmt, so befindet sich das Erz 30′ bis 150′ höher. Die obere Erzschicht, die an allen Abhängen zu Tage tritt, befindet sich 5′ bis 12′ unter der Erdoberfläche und besteht aus amorphem, gelbgrauen Sphärosiderit, ihre Dicke ist 30 Centim. Die Erzschicht liegt auf einem Thonlager, welches wiederum von Eisenerz derselben Art unterlagert wird. An den Abhängen bemerkt man sogar noch eine

dritte Schicht des Erzes. Alle diese Lager enthalten ein Eisenerz, das bei der Analyse 40 pCt. Metall Eisen gab. Um das Erz zu gewinnen, würde man anfänge nur nöthig haben, dasselbe an den Abhängen und freiliegenden Stellen zu sammeln, und könnte so circa eine Million Pud (16 Millonen Kilogramm) verarbeiten. Die Reinheit aller bis jetzt untersuchten Proben lässt wünschen, dass dieses Erz nicht seine Verwendung als Gusseisen, sondern als Schmiedeeisen und Stahl finde. Es sind auch folgende vortheilhafte Bedingungen vorhanden. Ganz in der Nähe liegt ein grosser Teich, in einer Entfernung von 40 bis 50 Werst finden sich grosse Wälder, in denen Holzkohle zu billigen Preisen zu haben ist. Zwei Eisenbahnen führen in nächster Nähe (25 und 45 Werst), der Fluss Oko fliesst in 6 Werst Entfernung vorüber. Die Arbeitslöhne sind billig, Kalk und Thon als Zuschlag an Ort und Stelle vorhanden. Alle diese Verhältnisse lassen also mit vollem Recht annehmen, dass auf diesem Gebiete eine billige Produktion des Eisens geboten ist.

Hr. A. Inostranzeff spricht über die geologischen Verhältnisse dieser Lagerstätten. Das Erz liegt zwischen Schichten von blaugrauem, schieferartigen Thone, der, nach den vorhandenen Versteinerungen zu urtheilen, der Juraformation angehört. Hr. A. Inostranzeff stimmt mit Hrn. D. Mendelejeff darin überein, dass hier ein vortreffliches Material unter den möglichst günstigen Bedingungen für die Gewinnung des Eisens vorhanden ist.

Hr. N. Menschutkin theilt die Untersuchungen der HH. Kamensky und Lund über die Eisenerze mit, die sich in den südwestlichen Provinzen des russischen Reiches, im Jitomirschen Kreise, befinden. Einige dieser Erze enthalten bis zu 59 pCt. Eisen und sind dabei fast frei von P. und S. Daselbst ist bereits die Dasieschewsky-Gusswarenfabrik eröffnet worden.

Hr. H. Beketoff berichtet für Hrn. A. Eltekoff über die isomere Umwandlung des Bromisobutyls in tertiäres Brombutyl bei Anwendung grosser Hitzegrade. Diese Untersuchungen weisen darauf hin, dass der Grund dieser Umwandlung darin zu suchen ist, dass das Bromisobutyl unter der Versuchsbedingung in Isobutylen und Bromwasserstoffsäure zerfällt, welche Bestandtheile bei ihrer Vereinigung die Bromverbindung des tertiären Butyls geben.

Hr. H. Beketoff macht Mittheilungen über die Dissociation des Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffs.

Derselbe berichtet im Namen des Hrn. Kusminsky: Ueber die Einwirkung von Silberoxyd auf Chlor, Brom und Jodlithium.

Hr. Schubakoff theilt seine weiteren Untersuchungen mit: Ueber den Einfluss des Chlornatriums auf die Dissociation der Lösungen des Hydrates von $NaSO_4$.

Hr. A. Buttleroff theilt die Untersuchungen des Hrn. Flawitzky

mit. Diese Arbeit betrifft das Amylen, das sich bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Jodamyl bildet und bei 25° siedet. Obgleich der Alkohol und das Jodür dieses Amylens sich als vollständig identisch erwiesen mit den aus dem gewöhnlichen Amylen (Siedep. + 35°) erhaltenen Verbindungen, und obgleich bei der Oxydation beider Alkohole dieselben Produkte erhalten wurden (Aceton und Essigsäure), so sind dennoch beide Amylene verschiedene. Das aus dem Amylen (Siedepunkt 25°) erhaltene Amylenglycol siedet bei 206° (das gewöhnliche Amylenglycol bei 177°). Bei der Oxydation des Amylenglycols erhielt Hr. Flawitzky die α-Oxyvalerïansäure (aber nicht die Butyllactinsäure). Wenn man Jodwasserstoffsäure zum neuen Amylen hinzufügt, so kann man mittelst Kaliumhydroxyd gewöhnliches Amylen abscheiden, das bei 35—36° siedet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Structur, die dem gewöhnlichen Amylen zugeschrieben wurde, demjenigen gehört, das bei 25° siedet, und dass das gewöhnliche Amylen Trimethyläthylen ist. Das Amylenhydrat Würtz's ist der tertiäre Alkohol, der von Popoff erhalten wurde.

Hr. A. Buttleroff fügt noch hinzu, dass nach einigen Untersuchungen, die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, das Amylen aus dem tertiären Amylalkohol (das Amylen Ermaloeff's) sich scheinbar als identisch mit dem gewöhnlichen Amylen erweist, was mit der oben angeführten Meinung Flawitzky's übereinstimmt. Andererseits unterscheidet sich das Diamylen, aus dem bei 25° siedenden Amylen erhalten, nicht von dem gewöhnlichen Diamylen.

Hr. K. Lisenko macht folgende Mittheilung: Muck (Mitth. aus dem chem. Lab. der westphäl. Bergwerke) hat gefunden, dass schwedisches Papier 6.7 pCt. Coaks giebt, Stärke 11.3, Gummiarabicum 20.4. Hr. Lisenko fand es auffallend, dass das schwedische Papier so wenig Asche giebt, da seine Bestandtheile mit denen der Stärke übereinstimmen. Er fand für das schwedische Papier 11.12 pCt., Stärke 11,3 und Gummi 21.1 pCt.

Hr. K. Lisenko berichtet für Hrn. Eremeeff über ein neues Vorkommen von Jodsilber im südlichen Ural (Orenburgsches Gouvernement, Sanarskische Gruben). Es findet sich in Quarzadern vor. Hr. Eremeeff hat Krystalle von Jodsilber isolirt und gefunden, dass sie zum regulären System gehören. Neben Jodsilber beobachtet man auch Chlorsilber.

Hr. N. Menschutkin theilt im Namen des Hrn. Mikulinsky dessen Versuche über Alkoholgewinnung mittelst $SO_2$ mit. Die Ausbeute von Alkohol war 3 bis 4 pCt. höher als ohne Anwendung von $SO_2$, jedoch hat der so bereitete Spiritus einen unangenehmen Geruch, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Mercaptan.

Hr. N. Menschutkin berichtet für die HH. Petrieff und Eghis: Ueber die Reaction zwischen Natriumamalgam und den neutralen

Aethern mehrbasischer Säuren. Aus dem Aethyläther der Weinsäure entsteht hauptsächlich Aethylweinsäure $C_2H_2(HO)C_2H_5O(CO_2H)_2$, die von Guerin-Vary (Ann. d. Ch. u. Pharm. 22, 238) erhalten wurde. Die von den HH. Petrieff und Eghis erhaltenen Salze unterscheiden sich ein wenig von denen Guerin-Vary's. Nebenbei bildet sich eine andere Säure, die der Zusammensetzung der Erythritsäure $C_9H_6O_6$ entspricht. Es war zu wenig Material vorhanden, um diese Säure mit der Verbindung de Lugues und den Salzen Solls vergleichen zu können. Bei der Behandlung des neutralen Aethers der Citronensäure mit Natriumamalgam erhielten sie ein Silbersalz

$$C_6H_3(C_2H_5)Ag_2O_7.$$

Aus dem Barytsalze konnte die Säure in Form eines dicken Syrups abgeschieden werden, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Bei 160° zersetzt sich diese Säure und unter den Destillationsprodukten konnte Citronensäure nachgewiesen werden.

Ferner haben die HH. Petrieff und Eghis Dibrombuttersäure mit Aetzbaryt zusammen gebracht und Bromoxybuttersäure ($C_4H_7BrO_3$ Schmpt. 100—102°) erhalten. Mit Silberoxyd giebt sie ein gut krystallisirendes Silbersalz $AgC_4H_7O_4$ der Dioxybuttersäure. Durch Schwefelwasserstoff kann die freie Säure als dickes, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel abgeschieden werden. Die Salze dieser Säure, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien krystallisiren gut. Bei längerem Einwirken von Silberoxyd auf Dibrombuttersäure bildet sich neben der Dioxybuttersäure auch Oxalsäure. Cyankalium und der Aethyläther der Dibrombuttersäure geben eine schwere Flüssigkeit von aromatischem, fruchtähnlichen Geruche. Die Verbindung, nach den Zersetzungsprodukten zu urtheilen, scheint Bromcyanbuttersäure zu sein. Wird sie mit Calciumhydrat behandelt, so erhält man eine Säure der Zusammensetzung $C_5H_8O_5$ (Oxypyroweinsäure).

Hr. W. Alexejeff berichtet über seine Versuche, betreffend die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten. Die Untersuchung wurde mit gewöhnlichem Amylalkohol und Wasser ausgeführt. Die Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser wächst nicht bei Zunahme der Temperatur, sondern nimmt ab. Die Löslichkeit des Wassers dagegen in Amylalkohol nimmt zu bei Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von Amylalkohol in Wasser gefriert vollständig, dagegen beim Erkälten einer Lösung von Wasser in Amylalkohol entstehen die Krystalle des Hydrates und wasserfreier Alkohol. Hr. Alexejeff schliesst aus diesen Versuchen, dass die Lösung von Amylalkohol in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein unbeständiges Hydrat dieses Alkohols enthalte, während die Lösung von Wasser in Amylalkohol kein Hydrat ist.

Hr. A. Sagumenny berichtet, dass die von Limpricht und Schwert bei der Einwirkung von alkoholischer KHO auf Desoxy-

benzoin erhaltene Säure $C_{16} H_{18} O_2$ Aether und Salze giebt und ohne Zersetzung destillirt werden kann. Hr. Sagumenny schlägt vor, dieselbe bis auf weitere Untersuchung Diäthylcarbobenzonsäure zu nennen. Wendet man normalen Propylalkohol und Kaliumhydroxyd an, so erhält man zwei Dipropylcarbobenzonsäuren $C_{20} H_{22} O_2$. Die eine dieser Säuren krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 139°, 1 Theil löst sich in 5 Th. 95 proc. Alkohol. Die zweite krystallisirt in Octaëdern, schon bei 90°, 1 Theil löst sich in der halben Menge Alkohol. Isopropylalkohol und KHO wirken nicht auf Desoxybenzoin, auch nicht beim Erhitzen auf 175°. Isobutylalkohol und KHO geben bei 140—142° Diisobutylcarbobenzonsäure $C_{22} H_{26} O_2$ (rhomb. Blättchen, 1 Theil löst sich in 20 Th. siedenden Alkohols, Schmp. 148°). Amylalkohol und KHO wirken schon bei 134—136° auf Desoxybenzoin ein, man erhält Diamylcarbobenzonsäure $C_{24} H_{30} O_2$ in dünnen, langen Nadeln. 1 Th. löst sich in 28,5 Th. Alkohol (Schmp. bei 160°). Beim Nitriren der Diäthylcarbobenzonsäure erhält man eine krystallisirte und eine harzige Masse. Die neue Säure krystallisirt in langen, flachen Nadeln, 1 Th. löst sich in 26 Th. Alkohol, sie schmilzt bei 155—156°, ihre Zusammensetzung ist $C_{18} H_{16} (NO_2)_2 O_2$. Die Säure sowohl als auch die harzige Masse werden durch Sn und Salzsäure reducirt. Auch beim Nitriren der in Blättchen krystallisirenden Dipropylcarbobenzonsäure erhält man ein krystallinisches und ein harziges Product. Die Krystalle $C_{20} H_{20} (NO_2)_2 O_2$ schmelzen bei 176°, ein Theil derselben löst sich in 70 Th. Alkohol. Beide Nitroverbindungen können reducirt werden und geben basische Verbindungen, deren Zusammensetzung mit der des Chinins übereinstimmt. Beim Nitriren der oktaëdrischen Dipropylcarbobenzonsäure erhielt Hr. Sagumenny keine krystallinische Verbindung. Das Produkt war eine harzige Masse, auf welche reducirende Mittel einwirkten. Beim Erhitzen des Kalisalzes der Diäthylcarbobenzonsäure mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat bei 200—220° scheidet sich Wasserstoff aus, während die alkalische Masse zwei Säuren enthält, die Benzoësäure und die Diäthylbenzoësäure. Diese Untersuchungen werden sich meistens auf Ketone und verschiedene Alkohole erstrecken.

Petersburg, den 12./24. Februar 1875.

### 79. R. Gerstl, aus London, den 20. Februar.

„Die dynamische Evidenz der molekularen Structur des Stoffes" war der Gegenstand eines von Prof. Clerk Maxwell in der vorgestrigen Sitzung der chemischen Gesellschaft gehaltenen, längeren Vortrages. In einer Art von Einleitung wurde auseinandergesetzt, dass die dynamische Erklärung eines physikalischen Phänomens als complet anzusehen ist, wenn die Erscheinung in deutlicher Weise als

eine Veränderung in der Configuration und Bewegung eines materiellen Systems beschrieben worden ist. Die Ideen, die durch die Bezeichnungen Configuration, Bewegung, Masse, Kraft, in unserm Vorstellungsvermögen hervorgerufen werden, sind so elementar, dass die Auflösung einer Erscheinung in diese einfachsten Begriffe als endgültige Erklärung angesehen werden muss.

Der Vortragende berührt kurz den Stand der dynamischen Theorie in Bezug auf Astronomie und auf Electricität, und deutet dann an, wie diese Theorie auf chemische Phänomene anzuwenden sei. Man müsste, da directe Wahrnehmung der inneren Beschaffenheit des Stoffes nicht möglich sei, mit einer Hypothese von ungemein kleinen Körpertheilchen beginnen und mit Präcision untersuchen, wie eine derartige Vermuthung mit den verschiedenen Thatsachen übereinstimme.

Prof. Maxwell ging dann, mit Hinweglassung der mathematischen Ableitungsweise, auf die Clausius'sche Gleichung

$$pV = \tfrac{2}{3}T - \tfrac{2}{3}\Sigma\Sigma(\tfrac{1}{2}Rr)$$

über und hob namentlich die Bedeutung des Ausdruckes $\frac{1}{2}Rr$ („Virial" von Clausius) hervor. Die Gleichung deutet auf zwei Ursachen, welche den Druck einer Flüssigkeit auf das dieselbe enthaltende Gefäss beeinflussen, nämlich die Bewegung der Partikeln, welche eine Vermehrung des Druckes anstrebt, und die gegenseitige Anziehung der Partikeln, welche den Druck zu vermindern trachtet. Der Druck einer Flüssigkeit muss daher entweder der Bewegung ihrer Moleküle oder der zwischen diesen existirenden Abstossung zugeschrieben werden. Der Vortragende zeigte sodann, dass die Theorie, der zufolge der Druck von Flüssigkeiten ausschliesslich durch die gegenseitige Repulsion der Moleküle erklärt wird, nicht haltbar sei. Denn betrachtet man obige Gleichung für den Fall eines in einem fixen Gefässe in Ruhe befindlichen Gases, und setzt man den Druck ganz und gar nur auf Rechnung intramolekularer Abstossung, so muss das Virial negativ sein, und, da nach dem Boyle'schen Gesetze das Druckvolumprodukt ein constantes ist, so muss auch das Virial, d. h. dass Produkt der Abstossung zweier Moleküle und des Abstandes zwischen den Beiden, constant sein, oder in anderen Worten, Abstand und Abstossung stehen in umgekehrtem Verhältniss; dieses Gesetz ist aber, nach Newton, unzulässlich wenn es sich um molekulare Kräfte handelt, weil man sonst annehmen müsste, dass entfernte Theile eines Körpers grössere Wirkung üben als anliegende, und weil man dann auch folgern müsste, dass ein Gas von constanter Dichte in einem grossen Gefässe einen grösseren Druck als in einem kleinen ausübt. Repulsion für sich allein erklärt somit den Druck von Gasen nicht; derselbe muss daher gänzlich oder doch theilweise molekularer Bewegung zugeschrieben werden. Nimmt man an, dass die Moleküle

ohne Wirkung auf einander sind, so wird die obige Gleichung zu $pV = \frac{2}{3}T$, und bezeichnet man die ganze Masse des Gases mit $M$, und das mittlere Quadrat der Schleunigkeit eines Partikels mit $c^2$, so hat man $pV = \frac{1}{3}Mc^2$, welche Gleichung das Boyle'sche Gesetz darstellt, wenn man $c^2$ als von der Temperatur abhängig annimmt, was übrigens in einer speciellen Weise bewiesen werden kann. Prof. Maxwell setzte dann auseinander, wie die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze durch die Annahme von Repulsionskräften erklärt werden können und combinirte die Bewegungs- und Repulsionshypothesen in folgender Weise. Die gegenseitige Einwirkung zweier Partikel in wahrnehmbarer Entfernung von einander ist eine nicht wahrnehmbare; mit Aneinandernäherung der Theilchen tritt Anziehung auf, die mit Druck zunimmt bis sie ein Maximum erreicht, worauf sie abnimmt und schliesslich in Abstossung übergeht, die so gross ist, dass keine erreichbare Kraft die Entfernung der Partikel zu Null reduciren kann.

Der Vortragende kam dann auf den von Clausius gefassten und sorgfältig ausgearbeiteten Begriff der mittleren Pfadlänge eines Gasmoleküles zu sprechen und knüpfte hieran die Erwähnung jenes Theiles, seiner eigenen, thermodynamischen Untersuchungen, in welchem die Methode angedeutet wird, die Moleküle je nach ihrer Velocität in Gruppen zu vertheilen und die Zunahme oder Abnahme in der Anzahl der Moleküle in den verschiedenen Gruppen zu registriren, eine Methode, die gleichzeitig experimentell und mathematisch-theoretisch durchführbar ist, und die den Uebergang von strieter Dynamik zu Statistik und Wahrscheinlichkeit mit einem Male ermöglicht. Maxwell's diesbezügliche, 1860 veröffentlichte Resultate sind vor Kurzem von Hrn. Boltzmann genauer untersucht worden, der die Methode auch auf die Untersuchung zusammengesetzter Moleküle ausgedehnt hat.

In nächster Reihe kann die Ableitung des Satzes, dass bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke gleiche Volumen von Gas dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, und ein Molekül wird von Maxwell als derjenige kleine Stofftheil definirt, der während der Bewegung der Agitation sich als ein Stück bewegt. Dies ist eine rein dynamische, von Verbindungsexperimenten unabhängige Definition.

Die auf die innere Bewegung der Moleküle sich beziehende Stelle des Vortrages will ich in Prof. Maxwell's eigenen Worten wiedergeben. „Ich muss nun einiges über diese innere Bewegung sagen, denn die grösste Schwierigkeit, auf welche die kinetische Theorie der Gase bisher gestossen ist, liegt in diesem Theile des Gegenstandes.

Wir haben bisher nur die Bewegung des Mittelpunktes der Molekülmasse in Betracht gezogen; wir wollen nun die Bewegung der

Constituenten des Moleküls in Bezug auf den Mittelpunkt untersuchen.

Nimmt man an, dass diese Constituenten Atome sind, und dass jedes Atom ein sogenannter Punkt ist, so dürfte ein Atom sich in drei unabhängigen, den Dimensionen des Raumes entsprechenden Richtungen bewegen, und es wäre somit die Zahl der zur Bestimmung der Stellung und Configuration der Atome erforderlichen Variablen die dreifache der Anzahl der Atome. Allein es ist nicht nothwendig für die mathematische Untersuchung das Molekül aus Atomen gebildet anzunehmen; es genügt zu sagen, dass die Stellung und Configuration des Moleküls durch eine gewisse Zahl von Variablen vollständig ausgedrückt werden kann. Sei die Zahl $n$. Drei dieser Variablen dienen zur Festsetzung der Stellung des Molekularcentrums; die übrigen $n-3$ bestimmen die Configuration der Molekültheile gegen das Centrum. Jeder der $n$ Variablen entspricht eine verschiedene Art von Bewegung: die Versetzungsbewegung des Mittelpunktes hat drei Componenten; die Bewegungen der Molekültheile in Bezug auf deren Centrum hat $n-3$ Componenten. Die kinetische Energie des Moleküls mag als aus zwei Theilen zusammengesetzt angesehen werden: aus jener der Masse des Moleküls, das um das Centrum concentrirt angenommen wird, und aus der der Bewegungen der Molekültheile in Bezug auf ihren Mittelpunkt. Der erste Theil wird die Energie der Versetzung genannt, der zweite die Energie der Umdrehung und der Vibration; die Summe dieser beiden bildet die gesammte Bewegungsenergie des Moleküls.

Der Druck des Gases hängt, wie früher schon gezeigt worden ist, von der Versetzungsenergie allein ab; die specifische Wärme hängt von der Totalenergie ab.

Clausius hat schon vor Langem gezeigt, dass das Verhältniss der Totalen zur Versetzungsenergie aus dem experimentell bestimmbaren Verhältnisse der specifischen Wärme unter constantem Druck zur specifischen Wärme bei constantem Volum berechnet werden kann. Er versuchte übrigens nicht, dieses Verhältniss der zwei Arten von Energie à priori zu bestimmen, obgleich er es als höchst wahrscheinlich angab, dass in einer und derselben Substanz die mittlere Volumina der beiden Energietheile sich stets auf dasselbe Verhältniss gestalten; er unternahm nicht die experimentelle Bestimmung des numerischen Werthes dieses Verhältnisses.

Im Jahre 1860 habe ich, gestützt auf die Hypothese, dass die Moleküle elastische Körper von unveränderlicher, jedoch nicht sphärischer Form seien, dieses Verhältniss untersucht. Zu meiner Ueberraschung fand ich, dass, welche Gestalt auch immer die Moleküle haben mögen, das Verhältniss der zwei Energietheile zu einander stets dasselbe ist, dass, in der That, die beiden Theile einander gleich sind. Dieses Resultat

wird nunmehr von Boltzmann bestätigt, der den allgemeinen Fall eines Moleküls mit $n$ Variablen untersucht hat. Er findet, dass die mittlere Versetzungsenergie für Moleküle jeder Art bei einer und derselben Temperatur dieselbe ist, und dass die Gesammtenergie sich zur Versetzungsenergie wie $n$ zu 3 verhält; für feste Körper ist $n = 6$, was für die Totalenergie das zweifache der Versetzungsenergie macht.

Wenn aber das Molekül fähig ist, seine Gestalt unter Einwirkung von Kräften zu verändern, so muss es wohl fähig sein, Potentialenergie aufzuspeichern, und wenn die Kräfte derartig sind, dass durch sie die Stabilität des Moleküls gesichert ist, so nimmt die mittlere Potentialenergie mit der Vermehrung der mittleren Energie der innern Bewegung zu. Hieraus folgt, dass die Zunahmen der Versetzungsenergie, der innern Bewegungsenergie und der Potentialenergie sich zu einander verhalten, wie 3, $(n - 3)$, und $e$, wo $e$ eine positive Grösse unbekannten Werthes ist, abhängig von dem Gesetze der Kraft, welche die Molekültheile zusammenhält.

Wird das Volum einer Substanz constant erhalten, so ist die Wirkung angewandter Wärme eine Zunahme der Totalenergie. Die specifische Wärme eines Gases bei constantem Volum ist dann

$$\frac{1}{2J}\,\frac{p_0 V_0}{273^0}\,(n + e),$$

wo $p_0$ und $V_0$ den Druck und das Volum einer Masseneinheit bei 0° C. oder 273° absoluter Temperatur vorstellen, und $J$ das dynamische Aequivalent der Wärme ist. Die specifische Wärme unter constantem Druck ist

$$\frac{1}{2J}\,\frac{p_0 V_0}{273^0}\,(n + 2 + e).$$

In Gasen, deren Moleküle denselben Grad der Complicirtheit besitzen ist der Werth für $n$ derselbe, und der für $e$ mag derselbe sein; ist dies der Fall, so steht die specifische Wärme im umgekehrten Verhältnisse zum specifischen Gewichte, wie Dulong und Petit es behaupten, und zum grossen Theile experimentell verificirt haben.

Nehmen wir aber die thatsächlichen Werthe der specifischen Wärme, wie Regnault sie gefunden hat, und vergleichen wir dieselben mit der letztangeführten Formel, so finden wir, dass $n + e$ für atmosphärische Luft und einige andere Gase nicht grösser als 4.9 sein kann; für Kohlensäure und Wasserdampf ist es grösser. Wir erhalten ein gleiches Resultat, wenn wir das Verhältniss der berechneten specifischen Wärme $\frac{2 + n + e}{n + e}$ mit dem gleichen, durch Experiment für verschiedene Gase gefundenen Verhältniss vergleichen, nämlich 1.408. Und hier stossen wir auf die grösste Schwierigkeit, mit welcher die Molekulartheorie zu kämpfen hat, nämlich die rationelle Erklärung der Gleichung $n + e = 4.9$. Nehmen wir an, dass die Moleküle Atome,

also bloss materielle Punkte sind, ohne Drehungsenergie oder innere Bewegung, so ist $n = 3$ und $e = o$, und somit das Eigenwärmeverhältniss 1.6, was für irgend ein wirkliches Gas zu gross ist. Nun lehrt uns aber die Spectroscopie, dass ein Molekül Schwingungen von constanter Periode ausführen kann; es ist somit nicht ein blosser materieller Punkt, sondern muss ein System, fähig seine Gestalt zu ändern, sein; solch' ein System kann nicht weniger als 6 Variable haben, und dies würde das Eigenwärmeverhältniss auf 1.3 bringen, das wiederum seinerseits für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Salzsäure zu gering ist. Allein die Ergebnisse der Spectroscopie lehren uns ferner, dass gewisse Moleküle mehrere verschiedene Arten von Schwingungen zu vollziehen vermögen; diese müssen daher Systeme von einem bedeutenden Grade der Complicirtheit sein, mit viel mehr als 6 Variablen. Nun giebt aber jede additionelle Variable eine additionelle Menge von Capacität für innere Bewegung, ohne den äusseren Druck zu beeinflussen. Jede zugefügte Variable vermehrt daher die specifische Wärme, gleichviel ob bei constantem Druck oder constantem Volum gerechnet. Gleiches thut die Fähigkeit, die das Molekül für Aufspeichern von Energie in potentieller Form besitzen mag. Die berechneten specifischen Wärmen sind aber schon zu gross, wenn das Molekül als aus zwei Atomen bestehend angesehen wird; noch grösser wird daher die Schwierigkeit, Berechnung und Beobachtung in Uebereinstimmung zu bringen, wenn man dem Molekül eine höhere Complicirtheit zuschreibt."

Der Vortragende besprach dann kurz den Satz, dass alle Moleküle einer und derselben Substanz gleiche Masse haben, wie aus Graham's Methode der Dialyse ersichtlich, und erwähnte der Versuche, die zur Bestimmung der thatsächlichen Grösse eines Moleküls angestellt worden sind.

Die scheinbare Unvereinbarkeit der bekannten Durchsichtigkeit der Gase mit den Ergebnissen der Molekularforschung wurde gleichfalls in Erwägung genommen. Ein durch Vertheilung von Marmorkügelchen in dichter Proportion angefertigtes Modell eines Gases würde Licht kaum weiter als bis etwa 100 Fuss durchdringen lassen. Allein Lord Rayleigh's Untersuchungen über die gegenseitige Wirkung von Lichtwellen und sehr kleinen Sphären deuten an, dass die Transparenz der Atmosphäre viel grösser wäre als sie aller Vermuthung nach ist, wenn wir dieselbe bloss von der Gegenwart der Moleküle abhängig machten.

Der Vortragende ignorirte nicht die Schwierigkeiten, welche die elektrischen Phänomene der Gase darbieten; auf der anderen Seite wurde darauf hingewiesen, dass wir die richtige Anschauung, die wir von thermalen Erscheinungen besitzen, der Molekulartheorie danken.

Zum Schlusse wurde die Anwendbarkeit der Molekulartheorie auf

die Hypothese des lichtfortpflanzenden Aethers in Betracht gezogen. Bestände, wie von vielen vermuthet wird, der Aether aus Molekülen — wenngleich bedeutend kleiner als die der Materie — so wäre er in Bezug auf Druck und Temperatur den gewöhnlichen Gesetzen der Gase unterworfen, und besässe somit unter anderen Eigenschaften, auch die von Dulong und Petit festgesetzte, dass unter gleichem Druck die Wärmecapacität einer Volumeinheit von Aether der Wärmecapacität einer Volumeinheit irgend eines gewöhnlichen Gases gleich sein müsste; wäre dies aber der Fall, so würden wir in Experimenten über specifische Wärme die Gegenwart des Aethers entdecken, und und da wir dies nicht vermögen, so kommen wir zum Schluss, dass die Constitution des Aethers nicht molekular ist.

Dies ist der skizzenhafte Auszug des Vortrages, der, um richtig geschätzt zu werden, in seiner ganzen Ausdehnung gelesen werden muss.

Die in meinem vorigen Briefe erwähnten Bemerkungen von Hrn. Debus über die richtige Formel der Glyoxylsäure möchte ich mit den folgenden weiteren Auseinandersetzungen ergänzen. Hr. Perkin hat in der von der Chemischen Gesellschaft (am 4. d.) gelesene Abhandlung neue Glyoxylsäureverbindungen beschrieben, und bei diesem Anlasse die alte, von Hrn. Debus schon vor vielen Jahren aufgegebene Formel $C_2 H_4 O_4$ vertheidigt. Nach Hrn. Debus liefern aber keine der neueren Resultate von Hrn. Perkin genügenden Beweis für die Richtigkeit der alten Formel. Im Gegentheil es lassen sich die neuen von Hrn. Perkin erhaltenen Verbindungen auf ganz rationelle Weise mit der von Hrn. Debus 1857 aufgestellten Formel $C_2 H_2 O_3$ in Einklang bringen. Hr. Perkin hat das von Hrn. Debus zuerst dargestellte und untersuchte glyoxylsaure Ammoniak untersucht und für dasselbe, ebenso wie Hrn. Debus, die Formel $C_2 H_5 NO_3$, das ist $C_2 H (NH_4) O_3$ gefunden. Dies würde bestimmt genug auf $C_2 H_2 O_3$ als die Formel der Glyoxylsäure deuten; aber Hr. Perkin zieht es vor, um die ältere Formel $C_2 H_4 O_3$ zu retten, das Ammoniaksalz als ein Amid, $CH . NH_2 . HO . COHO$, anzusehen, welches Amid aus einem hypothetischen Ammoniaksalze $C_2 H_3 (NH_4) O_4$ durch Wasseraustritt entstände. Dies sollte also ein dem Glycocoll oder der Asparaginsäure ähnlicher Körper sein, der dann natürlich auch in seinen Eigenschaften mit diesen mehr oder weniger übereinstimmen müsste. Glyoxylsaures Ammoniak wird durch doppelte Zersetzung des glyoxylsauren Kalks mit oxalsaurem Ammoniak dargestellt. Der Vorgang ist nach Hrn. Perkin:

$$Ca (C_2 H_3 O_4)_2 + (NH_4)_2 C_2 O_4 = Ca C_2 O_4 + 2 [NH_4 . C_2 H_3 O_4]$$

aber $NH_4 . C_2 H_3 O_4 = CH . HO . HO . CO (ONH_4)$ giebt durch Umsetzung der Atome im Molekül und Wasserabspaltung:

$$CH (HO)_2 . CO (ONH_4) = CH . NH_2 . HO . COHO + H_2 O.$$

Bedenkt man, dass diese Umsetzung gleich nach der Bildung von

$CH(HO)_2 . CO(ONH_4)$ in wässeriger Lösung stattfinden soll, dass also der Stickstoff aus der Verbindung mit Sauerstoff ausscheiden und sich direct dem Kohlenstoff zugesellen soll, so erscheint der ganze Vorgang mehr als anwahrscheinlich. Der in unmittelbarer Verbindung mit dem Kohlenstoff stehende Stickstoff sollte sich wie der Stickstoff im Glycocoll, und nicht wie der Stickstoff in Chlorammonium oder in schwefelsaurem Ammoniak verhalten. Allein, sagt Hr. Debus, der Stickstoff im glyoxylsauren Ammoniak verhält sich genau wie der im Chlorammonium, wie dies daraus ersichtlich ist, dass eine kalte Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak mit kalter Kalilösung vermischt Ströme von Ammoniak entwickelt, mit Platinchlorid sogleich einen Niederschlag von $PtCl_4 . 2AmCl$ giebt, nur schwach sauer reagirt, nicht stärker als eine Lösung von reinem glyoxylsauren Kalk; mit Chlorcalcium vermengt alsbald einen Niederschlag von glyoxylsaurem Kalk liefert.

Das Salz ist somit ein Ammoniaksalz und seine Formel muss $COH . CO(ONH_4)$ geschrieben werden. Hierfür spricht auch noch die Rückbildung des Ammonsalzes in glyoxylsauren Kalk; in einem Amide würde durch einfache Mischung mit einem Kalksalze wohl kaum eine Substitution des $NH_2$ durch $HO$ zu Stande kommen

---

## 80. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

### 2844. J. Macintosh, London. „Wasserdichte Composition."

Datirt 29. August 1873.

Fein vertheilte Kohle (Lampenruss u. dergl.) wird mit Kautschuk — 4 Theile der ersteren auf 1 Theil des letzteren) — zu einem halbflüssigen Brei angerührt und dieser dann auf Calico u. s. w. aufgetragen.

### 2873. D. A. Fyfe und W. H. Bowers, Manchester. „Verwerthung der in der Papierbreidarstellung benutzten alkalischen Laugen."

Datirt 1. September 1873.

Die Flüssigkeit wird durch Concentriren eingedickt, mit Sägemehl zu einem Teig gerührt, und dieser dann in Retorten calcinirt. Die entweichenden Gase dienen zur Beleuchtung oder zum Feuern; der Rückstand in den Retorten wird ausgelaugt und der Auszug in üblicher Weise auf Aetzalkali verarbeitet.

### 2904. G. Haseltine London. (Für S. W. Kirk, Philadelphia, V. St., und W. R. Griffith, New-York.) „Trennung des Goldes und Silbers von Kupfer- und Eisenpyriten."

Datirt 8. September 1873.

Die Erze werden leicht geröstet, gepulvert und mit Quecksilber verrührt in hermetisch verschliessbare Gefässe gebracht. Man macht diese luftleer, erhitzt dann einige Zeit gelinde, öffnet nachher den Abschlusshahn einer, das Destillirgefäss mit einem Condensator verbindenden Röhre und steigert die Erhitzung. Es gehen Quecksilber und Zinnober über und die edlen Metalle bleiben im Digestor zurück.

2981. J. A. Dixon, Glasgow. (Für P. H. Cobley, Turin, Italien.) „Verarbeitung von Kupferpyriten."

Datirt 11. September 1873.

Die Erze werden in zwei Klassen getheilt; die erste Klasse begreift in sich Pyrite, die hinreichend Schwefel besitzen, um die Röstung ohne Zuhülfenahme anderen Brennstoffes vorzunehmen; die Pyrite der zweiten Klasse sind jene, die nicht genug Schwefel zur Selbströstung enthalten. Die Erze der ersten Klasse werden geröstet, gepulvert und ausgelaugt. Man benützt eine und dieselbe Menge von Wasser für wiederholtes Auslaugen. Das in Lösung gehende Kupfersulfat behandelt man in Kufen mit Schwefelwasserstoff, bereitet mittelst einer Säure aus einem Gemenge von ungerösteten Pyriten und unlöslichem, grösstentheils aus Eisenoxyd bestehendem Rücketand des Auslaugeprocesses, welches Gemenge vorher in geschlossenen Tiegeln erhitzt wird.

Die an Schwefel ärmeren Erze werden in geeigneten Verhältnissen mit Aetzkalk vermengt und einer Dunkelrothgluth ausgesetzt. So bereitet, unterwirft man die Erze dem vorstehend beschriebenen Processe.

2984. W. B. Brain, St. Annals bei Cinderford, England. „Sprengmittel."

Datirt 11. September 1873.

Gemenge von Nitroglycerin, chlorsaurem Kali, Kohle und Zucker in verschiedenen Verhältnissen. Eine der Vorschriften ist:

40—50 Theile Nitroglycerin,

60—40 Theile einer aus { 1 Theil kohlensaurem Kali, 1 - Holzkohle. 1 - Zucker }

bestehender Mischung.

3013. E. T. Hughes, London. (Für L. G. G. Daudenart und E. Verbert, Schaerbeek bei Brüssel. „Darstellung von kohlensaurem Baryt."

Datirt 18. September 1873. P. P.

Siehe Pat.-Spec. 2745/1872. Diese Berichte VII, 742.

3056. A. W. Gillmann und S. Spencer, London. Präserviren von Bier."

Datirt 17. September 1873.

Um Nachgährung, Bildung von Pilzen u. s. w. im Biere zu verhüten, setzt man demselben eine wässerige Lösung von schwefligsaurem Natron und Chlorcalcium zu. Man löst jedes Salz für sich und mengt dann die Lösungen; auf die Gallone Wasser wird 6 Pfund Natronsalz und auf die gleiche Wassermenge $8\frac{1}{4}$ Pfund Chlorcalcium genommen und von dieser Mischung setzt man $\frac{1}{2}$ bis 1 Pinte einem Fasse (9 Gallonen) Bier zu.

3071. P. Spence, Manchester. „Darstellung von phosphorsaurem Kalk."

Datirt 18. September 1875.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Behandlung natürlicher, eisenreicher Thonerdephosphate. Man vermengt das Rohmaterial mit rohem Glaubersalz (wie im Leblanc'schen Sodaprocesse gewonnen), Kohle und Eisenoxyd, röstet und laugt aus. Das in Lösung gegangene phosphorsaure Natron wird mit Aetzkalk zerlegt, der Niederschlag abgeschieden und mittelst Schwefelsäure in Superphosphat übergeführt. Das Aetznatron in der Mutterlauge wird durch Eindampfen der letzteren im festen Zustande gewonnen.

### 3080. C. D. Abel, London. (Für R. Gottheil, Berlin.) „Neuer blauer Farbstoff."

Datirt 19. September 1873.

Theerdestillationsprodukte werden mit so viel Aetzalkali verrührt, dass sie schwach alkalisch reagiren. Das Gemenge wird mit Wasser gewaschen und abermals der Destillation unterworfen. Die hier bei etwa 175° C. übergehenden Oele werden, behufs Fortschaffung der Carbolsäure und des Creosots, mit schwacher Lauge gewaschen, nachher mit einer kräftigen Aetzalkalilauge vermischt und mittelst irgend einer der bekannten Methoden höher oxydirt. Der bei der Oxydation hervorgerufene Farbstoff wird durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen, in einer Säure gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit einem Aetzalkali versetzt, der entstandene Niederschlag mit Alkohol gewaschen und schliesslich getrocknet. Der so gewonnene und gereinigte Farbstoff, vom Darsteller „Violaceïn" genannt, ertheilt eine unveränderliche dunkelblaue Farbe mit einem schwach kupferrothen Schimmer. Er ist in Alkalien, Alkohol und Seifenlösung ganz unlöslich; in schwachen Säuren löst er sich mit rother Farbe.

### 3151. J. M. O. Tamin, New-York. „Reinigung von Zuckersäften."

Datirt 26. September 1873.

Die zu raffinirenden Säfte werden mit einem Kieselfluorsalze, das man in Lösung zusetzt, gekocht. Hat man mehr Kieselfluorid eingeführt als erforderlich, so setzt man Aetzkalk oder Aetzbaryt zu und neutralisirt etwaigen Ueberschuss letzterer Materialien mittelst Kohlensäure. Nachdem der Zuckersaft mit dem kieselfluorsauren Salze einige Minuten gekocht hat, wird derselbe absitzen gelassen und nachher vom Bodensatze decantirt. Der Bodensatz, der ausser den Aschenbestandtheilen des Rohsaftes auch noch niedergerissene, organische Unreinigkeit enthält, wird auf Kieselfluorsäure bearbeitet, und den darauf bleibenden Rückstand benützt man für Düngzwecke.

### 3176. A. V. Newton, London. (Für A. Teyaonnière, Paris.) „Farbstoff für Kattundruck."

Datirt 30. September 1873.

Ein Gemisch von gleichen Theilen Brasilholzauszug und wässeriger Anilinschwarzlösung, dem etwas Kaliumbichromat zugesetzt worden ist, giebt einen unverlöschlichen Farbstoff.

### 3189. H. Sprengel, London. „Schwefelsäurefabrikation."

Datirt 1. Oktober 1873.

Das Wesentliche des Verfahrens ist das Einführen eines Gemenges von Wasser und Wasserdampf, anstatt wie üblich des letzteren allein, in die Bleikammern. Das in einen feinen Schauer vertheilte Wasser leistet denselben Dienst wie Dampf und erspart dabei bedeutende Mengen von Brennmaterial.

### 3190. J. H. Johnson, London. (Für P. S. David, Paris.) „Darstellung von Ozon."

Datirt 2. Oktober 1873.

Um Ozon für Bleichzwecke in grösserer Menge und mit geringeren Kosten darzustellen, wird vorgeschlagen:

1) Kalciumpermanganat mit Schwefelsäure zu übergiessen;
2) Atmosphärische Luft durch Essigsäure und dann durch ein mit Stücken von Phosphor und ein klein wenig Wasser gefülltes Gefäss zu leiten;
3) Pulverisirte Kreide in eine gesättigte Lösung von Alaun einzutragen und dem Gemenge Schwefelsäure zuzusetzen;
4) Den zu bleichenden Gegenstand der Einwirkung zuerst von Chlorgas und dann von Kohlensäure gemengt mit Ammoniakdämpfen auszusetzen.

3194. F. Wirth, Frankfurt am Main. (Für H. Beins, Gröningen, Holland.) „Darstellung von Kohlensäure."

Datirt 3. Oktober 1873.

Irgend ein Calciumcarbonat wird in gut verschliessbaren Retorten auf Weissgluth erhitzt und die freigemachte Kohlensäure in Sodalösung behufs Erzeugung von Bicarbonat geleitet, oder durch Druck in den flüssigen Zustand übergeführt. Der Retortenrückstand ist ein sehr reiner Aetzkalk.

3246. H. Hahn, London. (Für J. E. Jacoby, Homburg vor der Höhe.) „Legirung für Axenträger."

Datirt 7. Oktober 1873.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupfer | 70 | bis | 78 pCt., |
| Zinn | 9 | - | 11 - |
| Blei | 15 | - | 20 - |
| Zink | 0.05 | - | 1 - |

3247. G. G. de Luna Byron, New-York. (Für W. M. Arnold, New-York.) „Darstellung einer Eisenlegirung."

Datirt 7. Oktober 1873.

Ein dichtes, gut schmiedbares, hoher Politur fähiges Eisen wird durch Zusammenschmelzen von

| | | |
|---|---|---|
| 100 | Pfund | Rohgusseisen, |
| 1 | - | Soda, |
| 1 | - | Kupfer, |
| ½ | - | Zinn, |
| ½ | - | Antimon, |
| 5 | - | Zink |

erhalten. Das Material soll ganz besonders für Schiffsschrauben geeignet sein, da es der Corrosionswirkung des Seewassers gut widersteht.

Durch Weglassung der Soda und Verminderung des Zinkzusatzes wird eine weichere Sorte Eisen erhalten; dagegen bringt Beimengung grösserer Mengen von Soda und Zink, und Verringerung des Kupferzusatzes ein härteres Material hervor.

3253. H. Deacon, Widnes, Grafschaft Lancaster. „Chlorfabrikation."

Datirt 7. Oktober 1873.

Die bei der Zersetzung des Salzsäuregases (im Deacon'schen Verfahren) entbundene Hitze wird zum Vorwärmen der Gase benützt.

3255. C. Wood, Widdlesbro'-on-Tees, Grafschaft York. „Baucement."

Datirt 7. Oktober 1873.)

Gemenge von 1 Theil Aetzkalk, 1 Theil Kiesröstrückstände und 6 Theilen Schlacken. Jedes der Materialien wird für sich gepulvert, und alle nachher miteinander vermengt.

3287. R. Hutchinson, Glasgow. „Behandlung von Oelen."

Datirt 10. Oktober 1873.

Die Oele, gleichviel ob vegetabilische, thierische oder Mineralöle, werden in ½ Zoll dicken Schichten 8—10 Tage lang einem auf 100° C. erhitzten Luftstrom ausgesetzt.

3288. E. E. J. Sell, Berlin. „Licht für Photographie."

Datirt 10. Oktober 1873.

Eigenthümlich construirter Brenner zum Verbrennen von durch Schwefelkohlenstoff geleitetem Stickstoffoxyd.

### 3310. W. A. White, London. (Für A. Lloyd, Paris.) „Reinigen und Bleichen von Woll- und Baumwollgespinsten."

Datirt 11. Oktober 1873.

Drei Compositionen werden für obigen Zweck vorgeschlagen. Erstens. Man schmilzt in einem hessischen Tiegel 22 Theile Potasche, 80 Theile von Eisen und Thonerde freien Sand und 2 Theile Holzkohle zusammen, lässt die Masse abkühlen, und rührt sie mit Wasser zu einem Brei an. Zweitens. 22 Theile Soda, 70 Theile Pottasche, 20 Theile reiner Sand und 1 Theil Holzkohle; Flüssigmachen wie vorher. Drittens. 1 Theil Kieselsand und 2 Theile Kochsalz. Die zu behandelnden Stoffe werden in dem Brei kürzere oder längere Zeit weichen gelassen.

### 3318. J. S. Muir, Leeds, Grafschaft York, Engl. „Rectification von Mineralölen."

Datirt 14. Oktober 1873. P. P.

Das rohe Oel wird mit 3 bis 6 pro Cent Zinnchlorid versetzt, dann etwa eine Stunde lang stark agitirt und schliesslich der Destillation unterworfen.

### 3322. S. L. Delatot, Paris. „Versilbern und Vergolden von Eisen."

Datirt 14. Oktober 1873. P. P.

Um ein direkt versilber- und vergoldbares Eisen zu erhalten setzt Patentinhaber zu je 1000 Pfund Roheisen 12 Pfund Nickel und $\frac{1}{2}$ Pfund Mangan. Aus solchem Eisen geformte Gegenstände braucht man nur mit Kalkmilch abzuspülen, bevor man sie in das Silber-, bezüglich Goldbad bringt. Für dies Letztere wird die folgende Vorschrift gegeben:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 100 Pfund |
| Sodabicarbonat . . . . | $4\frac{1}{2}$ - |
| Natronpyrophosphat . . | $1\frac{1}{2}$ - |
| Goldchlorid . . . . . | $\frac{1}{2}$ Unze, |
| Cyannatrium . . . . . | 1 - |
| Blausäure . . . . . | 2 Tropfen. |

Für das Silberbad nimmt man:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 100 Pfund, |
| Sodabicarbonat . . . . | 2 - |
| Chlorsilber, od. Silbernitrat | 2 Unzen, |
| Cyankalium . . . . . | 6 - |
| Blausäure . . . . . | 10 Tropfen. |

### 3324. J. E. Sherman, Bucksport, Staat Maine, V. St. „Raffination von Roheisen."

Datirt 14. Oktober 1873.

Behufs Elimination des Schwefels, Phosphors u. s. w. aus dem Roheisen, wird diesem beim Umschmelzen ein Jodalkali zugesetzt. Eine Tonne Rohmetall erfordert 400 bis 600 Grains Jodid [1]).

### 3336. H. Deacon, Widnes, Engl. „Alkalifabrikation.."

Datirt 15. Oktober 1873.

Die Ueberführung der Sulphate in Carbonate wird in revolvirenden Cylindern vorgenommen; das Produkt wird ausgelaugt, und die Laugen werden in offenen Pfannen mittelst der aus dem Cylinder abziehenden Gase eingedampft. Neu im ganzen Processe ist bloss, dass die Abzugsgase so über die Pfannen geleitet werden, dass Russ, Staub etc. nicht in dieselben gelangt.

---

[1]) Siehe Pat. Spec. 2092/1870, diese Ber. IV, 287.

3382. J. O. Coombe, London. „Darstellung reinen Gusseisen."
Datirt 18. Oktober 1873. P. P.

Das klein gepochte Erz wird auf offenen Heerden geröstet und während des Röstprocesses von Zeit zu Zeit mit Salzsäure bespritzt. Zweck dieser Behandlung ist Fortschaffung des Schwefels, Phosphors, Arseniks und Siliciums.

Die zum Schmelzen so gereinigter Erze zu gebrauchenden Coaks werden vorher gleichfalls schwefelfrei gemacht, was durch Durchleiten von Wasserdampf und Salzsäuregas durch die Vercoaksungsretorten bewerkstelligt wird

3384. Professor O. V. Zenger, Prag, Oesterreich. „Wiedergewinnung von Zinn."
Datirt 18. Oktober 1873. P. P.

Abfälle von verzinntem Eisen u. s. w. werden in eine aus Kochsalz und Aetznatron bestehende, etwa 36° B. starke Lösung, der etwas Chilisalpeter oder Braunstein zugesetzt worden ist, eingelegt, und man erhitzt das Bad.

3401. O. Trossin, Berlin. „Metallische Maschinenschmiere."
Datirt 21. Oktober 1873.

Um den Gebrauch von überhitztem Dampf von sehr hohen Temperaturgraden zu ermöglichen, werden Blei, Zinn, Wismuth, oder eine Legirung dieser Metalle als Schmiere für Kolbenstangen u. s. w. vorgeschlagen.

3426. R. W. Medlen, London. „Deodorisiren von Petroleum."
Datirt 22. Oktober 1873. P. P.

Zusatz eines Gemenges von gleichen Theilen Kochsalz, Kalisalpeter und Aetznatron zu Petroleum, im Verhältniss von einer Unze auf eine Gallone, soll die Verbrennung des Oeles ohne Verbreitung von Geruch gestatten, und gleichzeitig ein besseres Licht geben.

3437. E. T. Hughes, London. (Für J. B. Blythe, Bordeaux.) „Behandlung von Holz."
Datirt 22. Oktober 1873.

Man unterwirft das Holz der Wirkung von Wasser- und Kohlenwasserstoffdämpfen in geschlossenen Cylindern unter einem Druck von mehreren Atmosphären. Frisch gefällte Baumstämme können auf diese Weise in zwei Tagen in vortreffliches Bau- und Tischlerholz übergeführt werden.

3446. T. Dentith, Manchester. „Reduction von Indigo."
Datirt 28. Oktober 1873.

Mehrere Methoden werden angeführt um commerziellen Indigo in den löslichen Zustand überzuführen. Der Indigo wird feingepulvert mit einem Aetzkali (oder Aetzkalk) und fein vertheiltem Zink, Zinn, Antimon oder Eisen vermengt, durch das Gemenge schweflige Säure oder Kohlensäure geleitet, und das Produkt ausgelaugt. Oder man giebt dem Gemisch von Indigo und Aetzkalkali Schwefelzinn oder unterschwefligsaures Zinn zu und reducirt dieses Gemisch mit oben erwähnten Gasen. Einem dritten Verfahren zufolge unterbleibt die Beimengung von Aetzkali.

3548. W. E. Newton, London. (Für L. Baudouin, Paris.) „Entfärben und Trocknen von Zucker."
Datirt 31. Oktober 1873.

Das Auswaschen des in Hüte geformten Zuckers mit geklärtem Syrup wird unter Druck vorgenommen. Man senkt die Zuckerhüte in die geeigneten Oeffnungen einer Kammer, aus welcher man die Luft auspumpt, während man die aus der Kammer hervorragenden Böden der Hüte mit Syrup übergiesst. Wenn das Entfärben

bewerkstelligt worden ist, lässt man erwärmte, trockene Luft durch die Zuckermassen streichen, während man mit der Luftverdünnung fortfährt.

3573. E. Smith, Glasgow. „Entschwefelung von Aetznatron und Aetzammoniak."

Datirt 8. November 1873.

Man hängt Streifen von metallischem Zink in die Aetzalkalilösung, entfernt dieselben nach einiger Zeit, und zieht die Lösung von dem zu Boden gefallenen Schwefelzink ab.

3588. J. Rowley, London. „Farbstoff aus Gasreinigungsmaterialien."

Datirt 4. November 1873. P. P.

Die zum Reinigen von Leuchtgas gebrauchten Materialien werden mit Kalkmilch, der etwas Soda zugesetzt worden, ausgelaugt; der klaren Lösung wird eine Lösung von Eisen in gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure zugesetzt, und das ganze Gemisch wird dann mittelst eingeleiteten Wasserdampfes erhitzt. Es fällt blauer Farbstoff zu Boden, den man durch Absetzen und durch Decantiren der überstehenden Flüssigkeit isolirt.

3603. E. G. P. Thomas, Brentford, Grafschaft Middlesex, Engl. (Für J. Persoz, Paris.) „Maschinenschmiere."

Datirt 5. November 1873.

Irgend eine Fettsäure wird in einem Mineralöle gelöst und die Lösung mit Aetzkalk verseift. Von den verschiedenen Vorschriften möge die folgende als Beispiel dienen:

| | | |
|---|---|---|
| Schweres Paraffinöl . . . | 60 | Theile, |
| Harzöl . . . . . | 60 | - |
| Talg . . . . . | 60 | - |
| Oelsäure . . . . . | 30 | - |
| Aetzkalk . . . . . | 15 | - |
| Aetznatron (40° B.) . . . | 6 | - |
| Wasser . . . . . | — | - |

3633. U. de Lungo, London. Für G Tardani, Rom.) „Seifenfabrikation."

Datirt 7. November 1873. P P.

Oel, Talg u. s. w. wird mit Aetzkalk verseift; die harte, unlösliche Kalkseife wird aus der Glycerinlösung entfernt und mit Soda und ein wenig Wasser gekocht. Es bildet sich Natronseife und kohlensaurer Kalk fällt zu Boden.

---

## 81. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Journal für praktische Chemie.

(Bd 10; Heft 9.)

Hüfner, G. Zur Lehre von den katalytischen Wirkungen (zweite Abtheilung). S. 385.

Aeby, Carl. Zur Chemie der Knochen. S. 408.

Dibbits, H. C. Ueber die Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlensauren Kaliums, Natriums und Ammoniums. S. 417.

Müller, Julius. Ueber die antiseptische Wirkung der Salicylsäure gegenüber der Carbolsäure. S. 444.

(Bd. 11, Heft 1 und 2).



## II. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

(Juli 1874.)



## III. Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.

(1874, Heft III.)



## IV. Dingler's polytechnisches Journal.

## V. Journal of the Chemical Society.

(February 1875.)



## VI. Comptes rendus.

(No. 5.)



## VII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XXIII, No. 4.)



## VIII. Moniteur scientifique Quesneville.

(Février.)

Kopp, E. Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne: Sections III et IV. — Industrie des corps gras et produits de la distillation en vases clos. p. 158.

## IX. The American Chemist.

(Vol. V, No. 7, Jan. 1875.)

Morrell. Determination of Phosphorus. p. 285.
Delafontaine. On the atomicity of the Cerite and Gadolinite Metals. p. 285.
Delafontaine. On Erbium and Terbium. p. 285.
Endemann. Determination of dissolved oxygen in water. p. 287.
Gros-Renaud. New production of fast Blues by means of Hydrosulphites. p. 287.
Hampe. On the adaptability of Lead containing Bismuth for the manufacture of White Lead. p. 241.
Wurtz. The theory of atoms in the general conception of the Universe. Opening address at the meeting of the French association. p. 248.
Sharpes. A singular case of corrosion of a tin tank. p. 250.
Silicate Paint. p. 251.
Silliman. Improvement in purifying illuminating and other gases. p. 251.
Pattinson. Address delivered before the New-Castle upon Tyne Chemical society. p. 258.

## X. Zeitschrift für analytische Chemie.

(XIII. Jahrg. Heft 4.)

Winkler, Clemens. Ueber die Löslichkeit des legirten Platins in Salpetersäure. S. 369.
Fahlberg, C. Ueber eine neue Methode der massanalytischen Zinkbestimmung. S. 379.
Wagner, Paul. Eine Modification des Knop'schen Azotometers. S. 388.
Hilger, A. Ueber selenigsaure Magnesia. S. 394.
Dibbits, H. C. Ueber die Dissociation der Ammoniumsalze in wässeriger Lösung S. 395.
Gawalovski, A. Winkelspiegel zu Dr. Scheibler's gasvolumetrischem Kohlensäureapparat, um das Niveau in den zwei communicirenden Röhren rasch und sicher auf gleiche Höhe zu bringen. S. 409.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Follenius, O., Beiträge zur Kenntniss des Cadmiums, insbesondere zur quantitativen Bestimmung desselben. (Zweite Abtheilung.) S. 411.

## XI. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 5—8.)

Hartmann, H. Lage der nordamerikanischen Eisenindustrie.
Gautier, F. Ueber die Fabrikation von phosphorhaltigem Stahl.
Clapperton. Vergleichung der Vercoakungsöfen.
Ledebur, A. Schweissen des Eisens.
Meineke, C. Entstehung von Chlorverbindungen in Eisenhochöfen.
Hampe. Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.
Janoyer. Untersuchungen über die Textur des Schmiedeeisens.
Lagrange. Titrirverfahren für Kupfer.
v. Uslar, G. Entdeckung von Wismuth in Mexico.
Matthey. Ueber die maschinelle Bohrarbeit in den Gruben zu Ronchamp.
Notizen. Wedding, Bleiskikofen zu Tarnowitz. Vergleichung der Baukosten des Mont-Cenis- und Gotthardt-Tunnels. Petroleumproduction in Russland. Field's electr. Schutzapparat gegen Absetzung von Kesselstein. Hupfeld, Cokusproduction in Belgien. Fröhlich, Rasthettöfen in Nischne-Tagilsk. Fahluner Kupferproduktion. Michaelis und Schumann, Bleikammerkry-

stalle. Neuer Kohlenfund in England. Eisenbahn mit nur einer Schiene. Nickelgewinnung in Amerika. Erzeugung von weichem Gussstahl mit Ferromangan. Eggertz' Kohlenstoffprobe. Tunnel zwischen England und Frankreich. Danks' Puddelofen. Straka's Freifallbohrer. Die Benutzung comprimirter Luft zum Betriebe von Maschinen für die Streckenförderung. Owen's Fördermaschine. Roemer, Erzlager von Rio Tinto. Dingey's Erzmühle.

Besprechungen. Classen, A., quantitative Analyse in Beispielen. Bericht der Thätigkeit des k. k. Ackerbauministeriums in Wien vom 1. Januar 1869 bis 30. Juni 1874.

Correspondenz. Schäfer, J., über die Struve'sche Gasfeuerung.

---

## Berichtigungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| No. 1. | Seite 52, | Zeile 6 v. u. | lies: „imides" statt „amid". |
| - | - 54, | - 4 | lies: „Phenyl" statt: „Phenol". |
| - | - 54, | - 7 | lies: „Ramme" statt: „Falle". |
| - | - 54, | - 11 v. u. | lies: „erhärten" statt: „führten". |
| - | - 55, | - 5 | lies: „doch" statt: „dort." |
| No. 2. | - 122, | - 14 v. u. | lies: „Silberoxyd" statt: „Silbersalz". |
| - | - 123, | - 15 | lies: „$P^2O^6$" statt: „$P^2O^9$". |
| - | - 130, | - 18 v. u. | lies: „Längbanshyttan" statt: „Längbonshyltan. |
| - | - 130, | - 7 v. u. | lies: „der Manganosit" statt: „das Manganoxyd. |

---

**Nächste Sitzung: Montag, 8. März.**

## Sitzung vom 8. März 1875.

**Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vicepräsident.**

---

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

K. O. Čech, Dr. phil.,
Emmerling, stud. phil.,
Leupold, stud. phil.,
} Universitätslaboratorium Georgenstr. 35;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. med. Franz Hofmeister, Assistent am medic.-chem. Laborat. der Universität Prag,
Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Cöln,
Otto Gluge, Assistent am technischen Laborat. des Polytechnicums zu Aachen,
Ley, Docent am landwirthsch. Institut zu Nova-Alexandria, Königr. Polen,
Dr. P. T. Cleve, Professor an der Universität Upsala,
Fr. Gantler, Assistent in Hohenheim bei Stuttgart,
E. Jobelmann, Apotheker in Altenbruch bei Stade,
A. Lauber, Chemiker der Centralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart,
C. Stahl, stud. chem.,
Franz Gaess, stud. chem.,
} Polytechnicum in Stuttgart,
Emil Wahl, Assistent,
Robert Ebert,
Jonse Tibiriçá Piratininza,
Jacob Czarnowsky,
Joseph Walzyk,
Goesta Fries,
Carl Scheinberg,
A. Ennes de Souza,
Wladyslaus Au,
Hans Schütz.
} Universitätslaboratorium zu Zürich.

In der Sitzung vom 21. Februar sind folgende Mitglieder gewählt worden, deren Namen hiermit nachgetragen werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dawson, Universitätslaboratorium, Georgenstr. 35,
Köhler, stud. chem., Fürstenstr. 13 III,
Reimann, stud. chem., gr. Hamburgerstr. 25 III,
Alker, stud. chem., Gypsstr. 12 part.,
Plath, stud. chem., Bartelstr. 4 I;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Julius Laupheimer, Chemiker der Düngerfabrik v. Michel, Lederer & Co. in Ludwigshafen,
Johann Kross, Apotheker in Husum,
Paul Behrend, stud. chem., Waisenhausstr. 38 in Leipzig,
Edouard Kopp, Stanislaus Wrzesinsky, Ferdinand Girtanner, Karl Kussmaul, Ladislaus Klobukowsky, } Laboratorium des Polytechnicums in Zürich,
Prof. Th. Haas in Stuttgart, pr. Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh.,
F. W. Felten, Rüsselheim a./Main bei Mainz,
Eugen Fischer, Hans Vogel, } Privatdocent. u. Assist. a. chem.-technol. Lab. des Polytechnicums zu Stuttgart,
Dr. Isidor Walz, Consulting Chemist, 18. Exchange Place, New-York, U. S. A.,
Dr. Walter Nägeli, Augustenstr. 8 in München,
Georg Ammon, Assist. a. d. Veterinärschule in München,
Dr. Wilhelm Miller, Assistent am chemischen Institut des Polytechnicums in München,
Dr. Carl Helbig, Adolf Kayser, Jos. Brand, G. Strokirk, Max Wassermann, J. Braunstein, Emil Knudsen, Carl Methner, Jos. Jais, Heinrich von Ziegesar, Oppeln von Bronikowsky, Adolf Ott, } Chemisches Laboratorium des Polytechnicums in München,

Jos. C. A. Brunner,
Moritz Sachs,
Albert Kehlstedt,
Bernhard Althaus,
Joseph Brunbauer,
Michael Fischer,
H. Kast,
M. G. Kressner,
Paul Silber,
Georg Rietschel,
} Chemisches Laboratorium des Polytechnicums in München.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie, während des letzten Jahrzehnts, im Verein mit Freunden und Fachgenossen erstattet von A. W. Hofmann. 1. Heft. Braunschweig 1875.

Eichhorn: Einige Beiträge zu den Absorptions-Erscheinungen in den Ackererden. (Vom Verf.)

*Bolletino della società Adriatica di scienze naturali in Trieste.* No. 1. 1875.

Polytechnisches Notizblatt. No. 4, 5.

Repertorium der Naturwissenschaften. Monatl. Uebersicht der neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der Naturwissenschaften. Herausgegeb. von der Redaction des Naturforscher. 1. Jahrg. No. 1, 2. (Von der Verlagshandlung.)

Der Naturforscher. Jahrg. 1875, Jan. u. Febr. (Von der Verlagshandlung.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 176, Heft 1.

Chemisches Centralblatt. No. 8, 9.

Deutsche Industriezeitung. No. 9.

Landwirthschaftliche Jahrbücher. Bd. IV. Heft 1.

Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften zu Berlin. Aug., Sept., Oct. 1874.

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 2.

Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. XVIII. Jahrg. (1873). Heft 1—4.

*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 5.

*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 4—6.

*Revue scientifique.* No. 35, 36.

*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 3.

Durch Kauf:

*Comptes rendus.* No. 7—9.

---

# Mittheilungen.

## 82. C. Göpner: Ueber das sogenannte Chlorhydrat.

(Eingegangen am 2. März; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In den meisten der neueren anorganischen Lehrbücher wird angegeben, dass das Chlorhydrat $Cl_2 + 10H_2O$ auch als $HOCl + HCl + 9H_2O$ angesehen werden könne. Gründe für diese Auffassungs-

weise, die nach Otto von Schiff herrührt, (die Originalcorrespondenz habe ich vergeblich gesucht) fand ich zu allermeist nicht. Nur Hiller führt in seinem Lehrbuche etwa Folgendes an. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine auf 0° abgekühlte Lösung unterchloriger Säure entstehe ein Körper, dem die Formel $HOCl + HCl + 9H_2O$ zukäme. Viel leichter aber würde dieser Körper gebildet durch Stehenlassen einer gesättigten, wässerigen Chlorlösung bei 0°.

Da aber unterchlorige Säure und Salzsäure sich zu Chlor und Wasser umsetzen, es auch noch nicht bewiesen ist, dass diese Zersetzung bei 0° aufhört, so kann man dem Beweise Hillers keine volle Gültigkeit zumessen, und erkläre ich mir hierdurch das Verhalten der meisten Lehrbücher.

Schon vor mehreren Jahren gelang es mir indess im chem. tech Laboratorium des Hrn. Knapp zu Braunschweig, der neueren Auffassungsweise, die experimentelle Beweiskraft hinzuzufügen. Die vortreffliche Wolter'sche Reaction musste zum Ziele führen. Enthielt das Chlorhydrat gemäss der Formel $Cl_2 + 10H_2O$ wirklich Chlor, so durfte beim Schütteln mit Quecksilber nur Quecksilberchlorür auftreten, während, wenn es nach der Formel $HOCl + HCl + 9H_2O$ zusammengesetzt war, Quecksilberoxychlorid oder vielmehr das Zersetzungsprodukt desselben mit Salzsäure Quecksilberchlorid entstehen musste. In der That entstand beim Schütteln von sogenanntem Chlorhydrat, welches sowohl aus Unterchlorigsäurelösung und gasförmiger Salzsäure, als auch aus Chlorwasser dargestellt worden war, mit Quecksilber hauptsächlich Quecksilberchlorid, welches durch Zinnchlorür, Kaliumhydroxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. nachgewiesen wurde. Ein Theil des schon gebildeten Chlorids wird durch das überschüssige Quecksilber wieder zerstört und tritt als Chlorür auf. Wegen dieses Umstandes hatte eine quantitative Bestimmung keinen Zweck.

In welcher Weise die unterchlorige Säure neben der Salzsäure in dem Molekül gelagert ist darüber wage ich nicht zu entscheiden; vielleicht lässt sich dieses durch eine Behandlung des Chlorhydrats mit organischen Körpern, welche ich den HH. Chemikern empfehle, finden.

Auch für Vorlesungszwecke dürfte obiger Versuch zu gebrauchen sein, da er zeigt, dass Chlor bei 0° das Wasser in derselben Weise zerlegt wie die Alkalihydroxyde, nämlich nach den Gleichungen:

$$Cl_2 + HOH = HCl + HOCl$$

$$Cl_2 + Ka_2O + H_2O = KaCl + KaOCl + H_2O.$$

Alizarinfabrik Leverkusen b. Cöln, d. 28. Februar 1875.

## 83. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

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

In der Absicht die Dinitrosulfobenzolsäure darzustellen kochte v. Homeyer anhaltend Nitrobenzolsäure mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volum Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. Das Produkt war jedoch nicht die erwartete Säure, sondern Dinitrodisulfobenzolsäure. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, sehr bitter schmeckenden Masse. Die Salze sind leicht löslich und nicht gerade durch Neigung zur Krystallisation ausgezeichnet. Untersucht wurden:

Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3K)_2, H_2O$, weisse Nadeln;

Natriumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3Na)_2\ 3H_2O$, lange Nadeln;

Bariumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Ba, 2H_2O$ feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln;

Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Ca, H_2O$, sternförmig gruppirte Prismen;

Bleisalz $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Pb, 3H_2O$, Krystallkrusten;

Kupfersalz $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Cu, 3H_2O$, sternförmig gruppirte, mikroskopische Krystalle.

Das Chlorür $C_6H_2(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ krystallisirt in schiefen, vierseitigen Tafeln, das Amid in langen Nadeln; beide zersetzen sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen.

Von Schwefelammonium wird die Säure zu Nitramidodisulfobenzolsäure reducirt, die eine sehr leicht zerfliessliche Masse ist und sehr schwierig krystallisirende, zerfliessliche Salze bildet.

Das Bariumsalz $C_6H_2NO_2NH_2(SO_3)_2Ba, 2H_2O$ wird aus wässriger Lösung durch absoluten Alkohol krystallinisch gefällt.

Diese Amidosäure in absolutem Alkohol mit salpetriger Säure behandelt liefert die in rothen Flocken sich abscheidende

Diazoverbindung $C_6H_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\N\\SO_3\\SO_3H\end{matrix}\right.>N$, aus der beim Kochen mit absolutem Alkohol die nicht krystallisirende Nitrodisulfobenzolsäure entsteht; ihr

Bleisalz $C_6H_2NO_2(SO_3)_2Pb, H_2O$ schiesst in gelben, büschelförmig vereinigten Nadeln an.

Beim Kochen mit Wasser geht die Diazoverbindung über in die Nitrodisulfophenolsäure, in sehr leicht löslichen, mikroskopischen Nadeln krystallisirend, deren

Bariumsalz $C_6H_2NO_2OH(SO_3)_2Ba, 2H_2O$ aus wässriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt wird.

Bromwasserstoffsäure endlich verwandelt die Diazoverbindung in

Nitrobromdisulfobenzolsäure $C_6H_2NO_2Br(SO_3H)_2, H_2O$ (in Wasser und Weingeist leicht lösliche, rhombische Tafeln), welche mit Ammonium, Barium und Blei nicht krystallisirende Salze bildet.

Die Dinitrodisulfobenzolsäure wird von Zinn und Salzsäure zu

Diamidodisulfobenzolsäure $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2, H_2O$ reducirt, in leicht löslichen Quadratoctaëdern krystallisirend, von deren Salzen nur das

Zinnsalz $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3)_2Sn, H_2O$, in Krystallen — weisse Nadeln — gewonnen werden konnte. Bei der Destillation mit Natronkalk geht Phenylendiamin (Schmelzp. 60°) über.

Mit salpetriger Säure zersetzt sich die in absolutem Alkohol suspendirte Diamidosäure unter Bildung einer

Azoverbindung $C_6H_2\left\{\begin{matrix}N_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right\}>N_2$ — gelbliches, krystallinisches Pulver — aus welcher beim Kochen unter verstärktem Druck mit absolutem Alkohol die

Disulfobenzolsäure entsteht. Die Säure selbst ist ein allmälig krystallinisch erstarrender Syrup, das Bariumsalz trocknet zu einer glasigen Masse ein, das

Bleisalz $C_6H_4(SO_3)_2Pb, H_2O$ krystallisirt in quadratischen Prismen.

Beim Kochen mit Wasser liefert die Azoverbindung die

Dihydroxyldisulfobenzolsäure, leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln, deren

Bariumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba, 2H_2O$ aus wässriger Lösung durch Weingeist krystallinisch gefällt wird. Mit Bromwasserstoffsäure wird aus der Azoverbindung die

Dibromdisulfobenzolsäure $C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$ erhalten, die sehr zerfliesslich ist und von welcher keine Salze krystallisirt erhalten werden konnten.

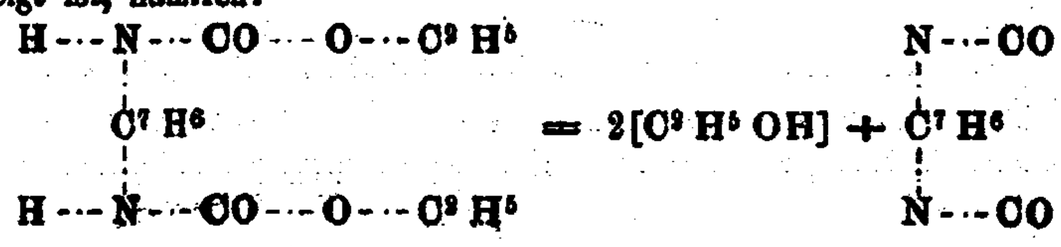
Greifswald, den 7. März 1875.

## 84. Robert Lussy: Ueber einige Derivate des Toluylendiamins.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### Toluylencyanat.

In den bereits mitgetheilten Resultaten[1]) meiner Arbeit über das Toluylendiamin musste ich das Toluylencyanat bloss andeuten. Es war daher zuerst mein Bestreben, eine genügende Menge des Toluylenurethans zu erhalten, welches ich auf die in jener Mittheilung dargelegte Weise darstellte. Ich unterwarf nun das Toluylenurethan sogleich der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid, da ich schon bei den ersten Versuchen festgestellt hatte, dass bei der Destillation für sich nur ein kleiner Theil sich in das gewünschte Cyanat und Alkohol umsetzte, dagegen der grössere unzersetzt überging. Bei etwas vorsichtig geleiteter Destillation ist es leicht möglich, eine verhältnissmässig gute Ausbeute an Toluylencyanat zu erzielen; ich konnte bis zu 45 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Das Toluylencyanat stellt zuerst eine gelbe, ölartige Flüssigkeit dar von starkem Lichtbrechungsvermögen und dem bekannten, furchtbaren Geruch der Cyanate; jedoch schon nach kurzer Zeit wird das Oel fest, indem es sich in kleine, sternförmig gruppirte Krystalle verwandelt. Wenn man mit vollkommen reinem Urethan gearbeitet hat, so ist das so erhaltene Cyanat schon nach der ersten Operation fast vollkommen rein. Die Krystalle, welche bei 95° schmelzen, sind durchsichtig und von gelber Farbe, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether nicht wegzubringen ist. Die Analyse bestätigte die früher schon beigebrachte Zusammensetzung, welche aus der Art der Entstehung angezeigt ist, nämlich:

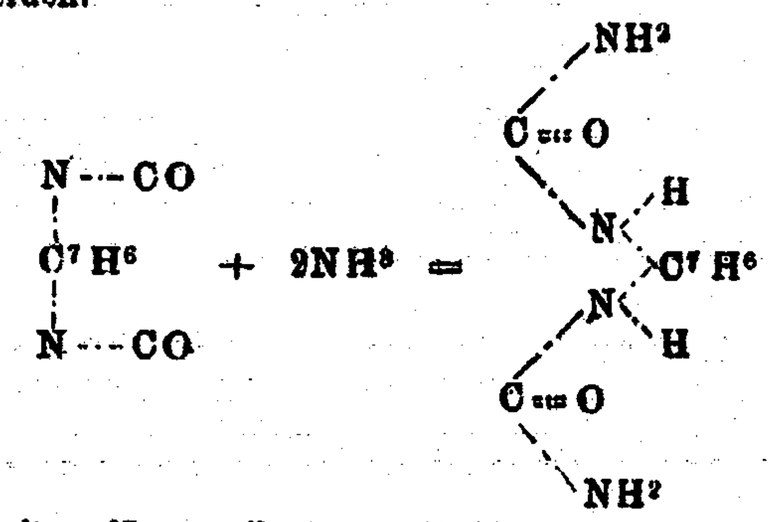



| | Theorie. | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|
| C | 62.068 | 61.683 | — |
| H | 3.448 | 3.729 | — |
| N | 16.091 | — | 16.115. |

Das Toluylencyanat verhält sich in seinen Umsetzungen ganz analog dem Phenyl- und Tolylcyanat, wie sie von Hofmann[2]) für diese angegeben wurden. Mit Alkohol bildet sich das Urethan wieder zurück, mit Ammoniak konnte ich den normalen Toluylenharnstoff erhalten, welchen E. G. Strauss[3]) bei Behandlung des

[1]) Lussy, diese Berichte VII, 1268.
[2]) Hofmann, diese Berichte III, 654.
[3]) Strauss, Annal. d. Chem. u. Pharm. 148, 157.

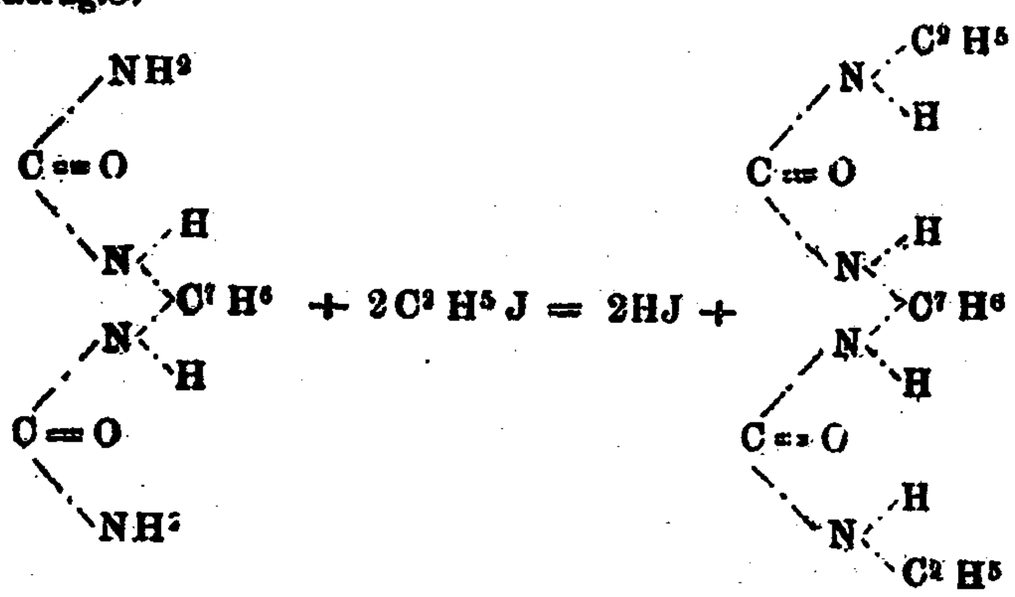
schwefelsauren Toluylendiamins mit cyansaurem Kalium dargestellt hat. Der Vorgang bei dieser Umsetzung kann folgendermaassen dargestellt werden:



Der so erhaltene Harnstoff stimmt mit dem von Strauss vollkommen überein, er schmilzt ebenfalls bei 220°, ist in Alkohol und kochendem Wasser nur schwer löslich, und scheidet sich in kleinen, glänzenden Krystallschuppen aus. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

| | Theorie. | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|
| C | 51.92 | 51.53 | — |
| H | 5.76 | 5.97 | — |
| N | 26.92 | — | 27.35. |

Ich erhitzte nun diesen Harnstoff im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl auf 110° und konnte so, neben freiwerdendem Jodwasserstoff, der beim Oeffnen des Rohres entweicht, einen krystallisirbaren, gelblichen, bei 175° schmelzenden, diäthylirten Harnstoff erhalten, der sich in Alkohol und Aether leicht löst Zur grösseren Sicherheit führte ich noch eine Verbrennung aus, die denn auch der gehegten Erwartung vollkommen entsprach, und welche die oben angeführte Formel des Toluylenharnstoffs, die schon Strauss aufgestellt hat, rechtfertigte:



| | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|
| C | 59.09 | 58.73 |
| H | 7.57 | 7.73. |

## Toluylensulfocarbamid.

Schon früher hatte ich die Ehre, der Gesellschaft als kurze Notiz mitzutheilen, dass sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin ein krystallisirter Körper bilde, vermuthlich ein geschwefelter Harnstoff. Bei näherem Studium dieses Processes wurde dann allerdings der gewünschte Harnstoff erhalten, allein es scheint die Umsetzung keine ganz glatte zu sein, da sich immer ziemlich viel schmierige Nebenprodukte bilden, welche der Reindarstellung des Harnstoffs einige Schwierigkeiten in den Weg legen.

Schon in der Kälte geht die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die alkoholische Lösung des Toluylendiamins vor sich, indem sich ziemlich lange reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln. Bei einer vergleichenden Untersuchung stellte sich, wie auch zu erwarten war, heraus, dass sich, wenn die Operation bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, weniger Nebenprodukte bilden, als wenn selbst eine ganz gelinde Erwärmung behufs Beschleunigung des Processes, angewandt wird. So liess ich denn die zwei Flüssigkeiten unter zeitweiligem Umschütteln einfach solange stehen, bis keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff mehr zu bemerken war, was nach etwa zwei Tagen der Fall ist. Hierauf dampfte ich auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ab, löste mit Alkohol oder Aether wieder auf, um hieraus einen krystallisirten Körper abzuscheiden; aber vergeblich, immer bildet sich eine zähe, schmierige Masse. Ich versuchte nun mit Benzol, und richtig löst dasselbe einen Theil der Substanz auf, wogegen ein anderer ungelöst zurückbleibt. Nach mehrmaligem Behandeln mit Benzol erhält man als Residuum ein gelbes Pulver, das sich leicht in Alkohol löst. Aus dieser Lösung kann man den Harnstoff am besten erhalten durch Ausfällen mit destillirtem Wasser; auf diese Art dargestellt, bildet er ein gelbliches, krystallinisches Pulver, das bei 149° schmilzt und sich auch in Aether und Eisessig löst. Die Analyse führte zu der Formel: $C^8 H^8 N^2 S$.

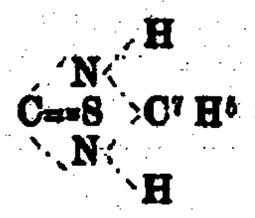
| | Theorie. | Versuch. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| S | 19.512 | 19.535 | — | — |
| C | 58.530 | — | 58.729 | — |
| H | 4.878 | — | 5.089 | — |
| N | 17.073 | — | — | 17.309. |

Die Umsetzung kann man folgendermaassen darstellen:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^6 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2 + CS^2 = H^2S + \left.\begin{matrix} C^7H^6 \\ CS \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2.$$

Dass nun der so erhaltene Körper wirklich ein Harnstoff ist, zeigte die charakteristische Bildung von Isocyanür nach der Hofmann-schen Reaction mittelst Chloroform und alkoholischem Kali.

Ich liess nun unter verschiedenen Verhältnissen Jodäthyl und Chloracetyl auf denselben einwirken, um zu sehen, ob nicht vielleicht noch ein Wasserstoff ersetzbar wäre; aber immer vergeblich, so dass mir die Formel:



als indirect bewiesen erscheint. Bei dieser Constitution ist es auch leicht begreiflich, dass alle Bemühungen, durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid oder Behandeln mit concentrirter Salzsäure zu dem Senföl zu gelangen, absolut kein Resultat lieferten.

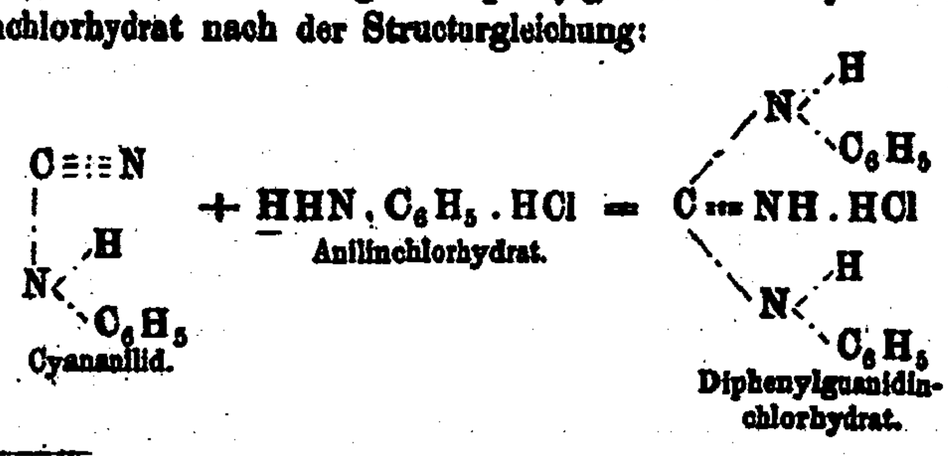
Zürich, Laboratorium des Hrn. E. Kopp.

## 85. W. Weith und B. Schroeder: Ueber ein neues Triphenylguanidin.

(Eingegangen am 10. März.)

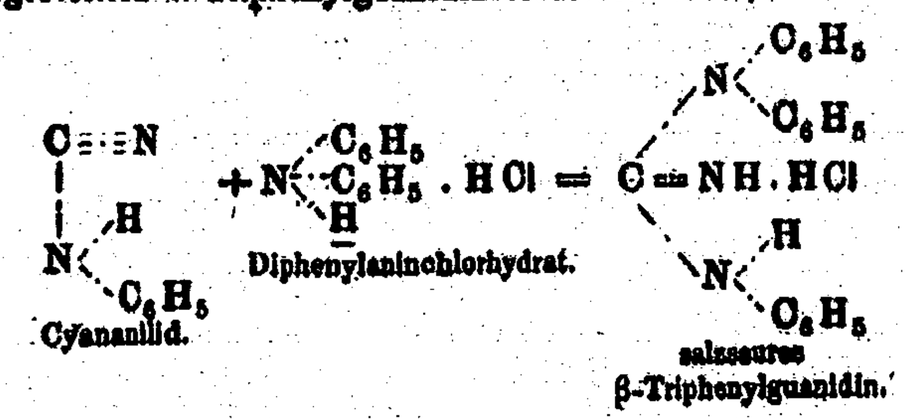
Während die Klasse der Fettkörper in dem Kreatin, Alakreatin Repräsentanten unsymmetrischer Guanidine besitzt, haben sich alle aromatischen Guanidine, welche in Bezug auf Constitution untersucht worden sind, als solche erwiesen, in deren Molekül die substituirenden Reste symmetrisch vertheilt sind. Es schien uns deshalb von Interesse, ein unsymmetrisches aromatisches Guanidin darzustellen und näher zu untersuchen.

Wir wir bei einer früheren Gelegenheit nachzuweisen versucht haben [1]), verläuft die Bildung des Diphenylguanidins aus Cyananilid und Anilinchlorhydrat nach der Structurgleichung:




[1]) Diese Berichte VII, 987.

Reagirte salzsaures Diphenylamin in analoger Weise mit Cyanánilid, so war die Bildung eines mit dem von Merz und dem Einen von uns dargestellten α-Triphenylguanidin Isomeren zu erwarten:




Der Versuch entsprach dieser Voraussetzung.

**Einwirkung von Cyananilid auf salzsaures Diphenylamin.**

Cyananilid, dargestellt durch Einwirkung von Chlorcyan auf eine ätherische Anilinlösung, wurde mit überschüssigem Diphenylaminchlorhydrat im Oelbade erhitzt. Schon unter 100° fand lebhafte Reaction statt, sie wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 100—110° bis zuletzt auf 125° vollendet. Das Reactionsproduct, eine harzige, gelbe Masse, gab, wiederholt mit Wasser ausgekocht, eine Lösung, aus welcher Natronlauge die gebildete Basis als anfangs klebrige, später krystallinisch erstarrende Masse fällte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist wurde die neue Verbindung, das β-Triphenylguanidin, rein erhalten. Die Verbrennung ergab:

| Gefunden. | Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$. |
|---|---|
| Kohlenstoff 79.06 | 79.44 |
| Wasserstoff 6.10 | 5.92. |

β-Triphenylguanidin krystallisirt in grossen, farblosen, stark lichtbrechenden, isometrischen Tafeln, die manchmal eine eigenthümliche briefcouvertähnliche Gruppirung zeigen. Die Basis löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, schwieriger in Benzol und Ligroïn. Sie schmilzt bei genau 131°. (α-Triphenylguanidin schmilzt bei 143°.) Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Auch als dies Guanidin in salzsaures Salz verwandelt und letzteres mehrmals umkrystallisirt worden war, hatte die wieder abgeschiedene Basis genau den Schmelzpunkt 131°.

β-Triphenylguanidinchlorhydrat $C_{19}H_{17}N_3.HCl+H_2O$. Das Salz wurde durch Auflösen der Basis in warmer, wässriger Salzsäure und Krystallisirenlassen dargestellt. Es bildet farblose oder weisse, dick tafelförmige bis prismatische Krystalle, die bei 110°—120° ihr Krystallwasser abgeben. Der Wasserverlust wurde zu 5.14 pCt. gefunden, obige Formel verlangt 5.27 pCt. Wasser. Das entwässerte Salz gab bei der Analyse:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Chlorwasserstoff | 11.08 | 11.28. |

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist weit grösser als die des Chlorhydrats des $\alpha$-Triphenylguanidins; 100 Theile Wasser von 23° lösen 28.4 Theile der wasserfrei gedachten Verbindung, während 100 Theile Wasser von 0° nur 2 Theile $\alpha$-Triphenylguanidinchlorhydrat aufnehmen. Das Chlorhydrat ist von schwacher aber deutlich alkalischer Reaction.

Das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{17}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$ aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch $PtCl_4$ gefällt, bildet einen flockigen, hell citronengelben Niederschlag, der sich bald in ein dunkleres, schweres, krystallinisches Pulver verwandelt.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Platin | 19.99 | 20.06. |

Das $\beta$-Triphenylguanidin lässt sich durch verschiedene Reagentien leicht von der isomeren $\alpha$-Verbindung unterscheiden.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Basis beim Erhitzen zunächst farblos, bei höherer Temperatur nahe dem Siedepunkt nimmt die Flüssigkeit eine prächtige, jodviolette Färbung an[1]).

Kaliumchlorat und Salzsäure, welche beim Erhitzen aus einer Lösung des $\alpha$-Triphenylguanidins violette, in Weingeist lösliche Flocken ausscheiden, liefern beim Kochen mit salzsaurem $\beta$-Triphenylguanidin eine klare, gelbe, beim Erkalten sich trübende Lösung.

Kaliumnitrit und Salzsäure sowie andere Oxydationsmittel wirken auf eine zehnprocentige Lösung des Chlorhydrats nicht in sichtbarer Weise ein.

Chlorwasser erzeugt selbst bei sehr starker Verdünnung in der salzsauren Lösung der Basis einen weissen, flockigen Niederschlag. Eine Lösung, die nur $\frac{1}{1000}$ pCt. Basis enthielt, wurde nach wenig Augenblicken noch sehr deutlich gefällt.

Mit der aus der Entstehungsweise des $\beta$-Triphenylguanidins abgeleiteten Constitutionsformel stehen auch die Zersetzungen der Basis in völligem Einklang.

Zersetzung des $\beta$-Triphenylguanidins durch concentrirte Salzsäure und durch Kaliumhydrat.

Wird die Base mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 260—270° erhitzt, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin; $\alpha$-Triphenylguanidin

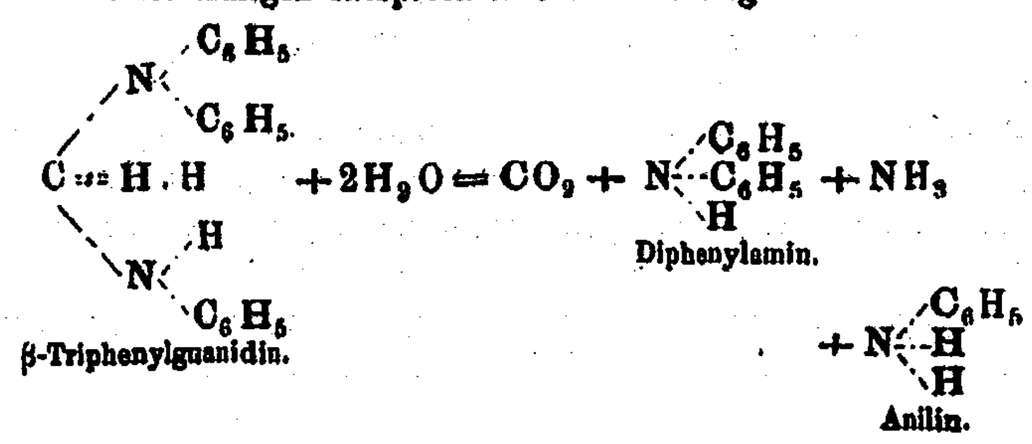
[1]) Dasselbe Verhalten gegen conc. Schwefelsäure zeigt eine Anzahl von Diphenylaminderivaten, so die Diphenylaminsulfosäuren, Tetraphenylguanidin, Diphenylurethan u. s. f., und es dürfte diese Reaction mit als Anhaltspunkt dienen, wenn es sich um vorläufige Entscheidung der Frage handelt, ob eine Verbindung Diphenylaminreste enthält oder nicht

liefert, wie Merz und der Eine von uns gezeigt haben, unter gleichen Bedingungen neben Kohlensäure nur Anilin. — Die entstandenen Zersetzungsprodukte waren leicht zu constatiren; beim Oeffnen der Versuchsröhren entwich in reichlicher Menge durch Barytwasser constatirte Kohlensäure. Der Röhreninhalt gab nach dem Verdünnen mit Wasser beim Schütteln mit Aether Diphenylamin ab, welches durch Destillation gereinigt bei genau 54° schmolz, in Blättchen krystallirte und sämmtliche für Diphenylamin charakteristische Reactionen zeigte. Die vom Aether geschiedene, wässrige Lösung hinterliess nach dem Eindampfen eine Mischung von Anilinchlorhydrat und Salmiak, welche durch Alkohol leicht zu trennen waren. Aus dem rückständigen Salmiak wurde Ammoniak in Freiheit gesetzt und in gewohnter Weise nachgewiesen. Das Anilin wurde durch seine Eigenschaften und durch sein Verhalten zu Chlorwasser, Chlorkalklösung, Chloroform und alkoholischem Kali u. s. w. constatirt.

Dieselbe Spaltung des β-Triphenylguanidins kann auch durch Erhitzen mit Kaliumhydrat auf ca. 260° bewerkstelligt werden. Es entwickelt sich in diesem Falle reichlich Ammoniak und es destillirt eine Mischung von Anilin und Diphenylamin. Letzteres wurde durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Reactionen, wie bei der Salzsäurespaltung angegeben, ersteres durch Siedepunkt (182°) identificirt. Zum Ueberfluss stellten wir noch das Platindoppelsalz dar.

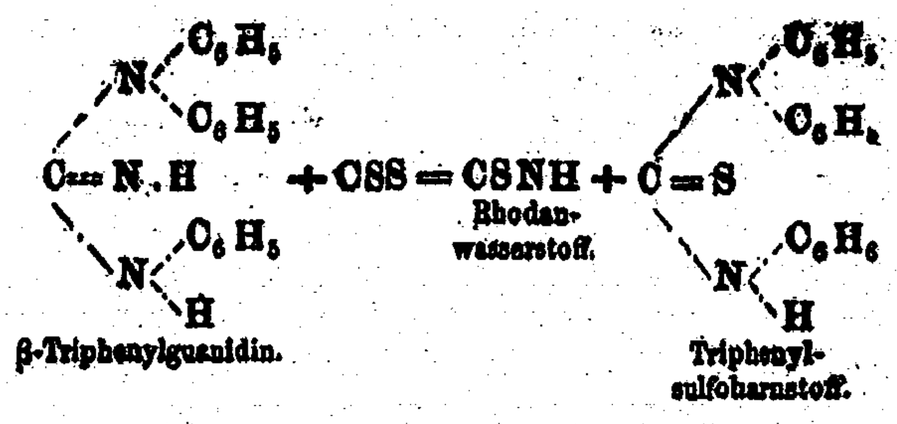
Gefunden 33.01 pCt. Platin,
Anilinchloroplatinat verlangt 33.05 pCt.

Die Zersetzungen entsprechen der Gleichung




## Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf β-Triphenylguanidin.

Bekanntlich liefert Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen mit Diphenylguanidin Rhodanwasserstoff und Diphenylsulfoharnstoff; es kann diese Reaction als ein Platzwechsel des Restes = N . H des Guanidins mit einem Schwefelatome des Schwefelkohlenstoffs betrachtet werden. Es schien möglich, dass β-Triphenylguanidin, welches wie das Diphenylguanidin einen Imidrest enthält, sich mit Schwefelkohlenstoff umsetzen würde nach der Gleichung:



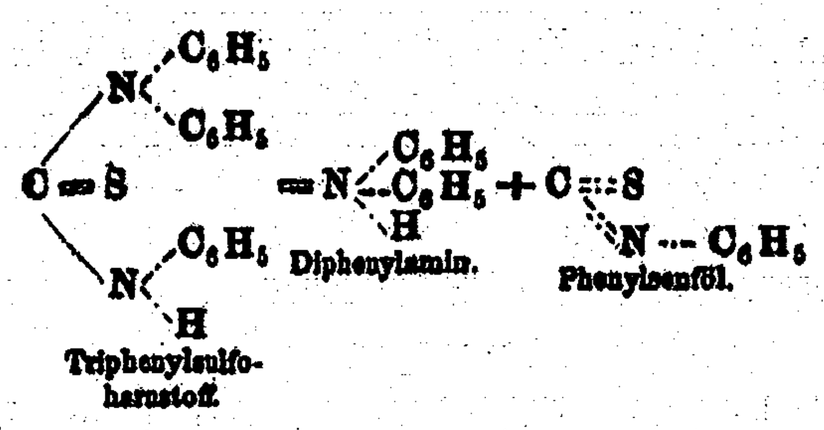

Das Studium dieser Reaction schien um so mehr von Interesse, als trisubstituirte Sulfoharnstoffe bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Schwefelkohlenstoff wurde mit β-Triphenylguanidin einige Stunden auf 150—160° erhitzt. Die Versuchsröhren enthielten etwas Schwefelwasserstoff, sowie zwei Schichten, von denen die obere beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte, die in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löslich war. Eisenchlorid brachte in der Lösung eine intensiv blutrothe Färbung hervor (Eisenrhodanid), Ammoniak fällte daraus eine Basis, welche den Schmelzpunkt 131° und die übrigen Eigenschaften des β-Triphenylguanidins besass. Es war somit in der That Rhodanwasserstoff entstanden, welcher sich mit noch intacter Basis zu einem Salz vereinigt hatte.

Die untere, flüssig bleibende Schicht hinterliess nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs eine helle, schmierige Masse, die intensiv nach Phenylsenföl roch. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging eine Mischung von Phenylsenföl mit Diphenylamin über[1]).

Das Destillat wurde mit Aether extrahirt, dann die ätherische Lösung mit Salzsäuregas behandelte. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Diphenylamin, aus welchem durch Wasser die Basis abgeschieden wurde. Sie wurde durch die bekannten Reactionen, sowie durch den Schmelzpunkt 54° als Diphenylamin erkannt. Die vom ausgefallenen Chlorhydrat getrennte Aetherlösung hinterliess ölige Tropfen, die Geruch und alle Eigenschaften des Phenylsenföls besassen, und wie dieses beim Zusammenbringen mit Anilin in silberglänzenden Blättchen krystallisirendes, bei 145° schmelzendes Sulfocarbanilid lieferten. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs war somit nur theilweise im Sinne obiger Gleichung erfolgt. Statt des erwarteten Triphenylsulfoharnstoffs hatten sich Diphenylamin und Phenylsenföl gebildet, vielleicht aus zunächst entstandenem Sulfoharnstoff:

[1]) Es hinterblieb ein nicht bedeutender Rückstand, der aus Alkohol in feinen, bei 260° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Verbindung war schwefelhaltig und zeigte gegen Silbernitrat u. s. w. die Reactionen eines Sulfoharnstoffs. Mit seiner Bildung steht offenbar das Auftreten von Schwefelwasserstoff in Zusammenhang. Die Menge des Sulfoharnstoffs war zu einer Schwefelbestimmung ungenügend.




Zürich, (Universitätslaboratorium), März 1875.

---

## 86. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die eigenthümlichen und interessanten Resultate, welche mir der Versuch [1]) ergeben hatte, Phosphorpentachlorid auf solche Säureamide, denen direct Wasser nicht entzogen werden kann, einwirken zu lassen, mussten vor allen Dingen den Wunsch in mir wach rufen, jene merkwürdigen Reactionen in ihrem Verlauf verfolgen und verstehen und somit die Constitution der neu entstandenen, früher (l. c.) beschriebenen Verbindungen mit Sicherheit ableiten zu können. Diesbezügliche Versuche habe ich deshalb geglaubt vor allen Dingen anstellen zu sollen, ehe ich mich der leichteren Aufgabe, das einmal gewonnene Feld weiter zu bearbeiten, überliess.

Schon in meiner erster Abhandlung über den angedeuteten Gegenstand habe ich die Ansicht ausgesprochen, es möchte der erste Schritt der Reaction, z. B. zwischen Diaethyloxamid und Phosphorpentachlorid, so verlaufen, dass zunächst der Sauerstoff des Diaethyloxamids durch Chlor ersetzt und dann durch Salzsäureaustritt neue, basische Körper erzeugt würden.

Das Material, welches zur Stütze dieser Ansicht in der chemischen Litteratur sich vorfand, war indess ein sehr dürftiges. Die Wirkungsweise von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Säureamide selbst ist zwar schon öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber keineswegs in erschöpfender Weise; es sind bisher meist nur die Endprodukte der Reaction in Rechnung gezogen, nicht deren Verlauf, und die wenigen hierüber vorhandenen Angaben sind widersprechender Natur. Die allgemeine Auffassung ist die, dass Phosphorpentachlorid auf Säureamide, ganz wie Phosphorsäureanhydrid, wasserentziehend

---

[1]) Diese Berichte VII, 826. 902.

wirkt unter Bildung der entsprechenden Nitrile, und darin, dass diese den Thatsachen nicht entsprechende Ansicht die allgemein geltende war und ist, muss wohl der Grund gesucht werden, wesshalb es den folgenden Untersuchungen — meist Wiederholungen schon gemachter Arbeiten — vorbehalten blieb, so viel neues und fruchtbares Material, wenn auch nicht mühelos, zu Tage zu fördern.

### Oxamethan und Phosphorpentachlorid.

Das Verhalten dieser beiden Körper zu einander ist schon von Henry[1]) studirt. Henry theilt darüber mit, „dass Phosphorpentachlorid, wie $P_2O_5$, dem Oxamethan Wasser entzieht und als Reactionsprodukt Aethylcyancarbonat liefert, ohne Zweifel in Verbindung mit $PCl_3$ ....., aber diese Reaction ist durchaus keine Darstellungsmethode; im Augenblick der Zersetzung des $PCl_3$ und $POCl_3$ durch Wasser wird der grösste Theil des Körpers zerstört".

Da gerade die Kenntniss, wie Phosphorpentachlorid sich gegen Oxamethan verhält, für die Interpretation meiner Versuche über die Amide in der Oxalsäurereihe sehr maassgebend war, habe ich die vorstehenden Versuche wiederholt und erhielt folgendes Resultat.

Oxamethan (ganz rein, Schmelzpunkt 114—115°) und Phosphorpentachlorid wirken langsam in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen auf einander ein; in beiden Fällen resultirt nach Verbrauch sämmtlichen Pentachlorids eine wasserhelle, homogene Flüssigkeit. Lässt man diese vollständig erkalten, so entsteht in ihr allmälig eine Krystallisation, welche auch schnell hervorgerufen werden kann, wenn man das Gefäss mit Eiswasser abkühlt. Es durchsetzt sich dann alsbald die ganze Flüssigkeit mit blendend weissen Krystallnadeln. Um diese von der zum überwiegenden Theil aus $POCl_3$ bestehenden Mutterlauge zu trennen, bringt man sie direct auf eine poröse Platte. Viel vortheilhafter ist es indess, die noch flüssige Reactionsmasse sogleich mit etwa dem doppelten Volum Petroleumäther zu versetzen. In diesem lösst sich Phosphoroxychlorid leicht, die in Phosphoroxychlorid leicht löslichen Krystalle aber schwer und in Folge dessen werden sie sofort in bedeutender Menge ausgefällt. Jetzt bringt man das ganze Produkt schnell auf ein Filter, wäscht mit Petroleumäther nach, breitet die Krystallmasse auf einem Teller von ungebranntem Porzellan aus und lässt sie bis zum vollständigen Abtrocknen unter einem Exsiccator über Natronkalk stehen.

Der so dargestellte Körper besteht aus harten, schneeweissen, phosphorfreien Krystallnadeln, ist äusserst zersetzlich an der Luft, entwickelt, in die Nähe von Ammoniak gebracht, starke Nebel, reagirt heftig mit Wasser und regenerirt damit Oxamethan. In wässrigem

[1]) Diese Berichte V, 948.

Ammoniak löst er sich, erzeugt damit dann aber fast momentan einen dicken Niederschlag von oxaminsaurem Ammoniak [1]).

Bei der leichten Zersetzlichkeit der neuen Verbindung war es nicht möglich gut stimmende analytische Zahlen von derselben zu erhalten, doch lassen die Analysen bei Berücksichtigung der Eigenschaften des Körpers keinen Zweifel, dass er ein Oxamethan ist, indem ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome vertreten wird und der nach folgender Gleichung entsteht:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{array} + POCl_3$$

also eine Verbindung, die man bei etwas anderer Betrachtungsweise auch als Bichloramidoessigsäureäther auffassen kann.

Lässt man den Körper über Natronkalk längere Zeit liegen, so verliert er immer mehr Chlor, zum Schmelzen erhitzt entwickelt er Salzsäure, erstarrt aber wieder bei schnellem Abkühlen. In Chloroform und Benzol ist er leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln. Bei diesen Operationen muss indess der Zutritt feuchter Luft sorgsam vermieden werden.

Sehr interessant ist das Verhalten der reinen Verbindung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Es entwickeln sich dabei Ströme von HCl und fast reiner Cyankohlensäureäther destillirt über. Ein leicht nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{array} = 2HCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CN \end{array}$$

verständlicher Vorgang.

Bei einigen Versuchen wurden aus 50 Grm. Oxamethan 50 Grm. Chlorprodukt erhalten (mit Petroleumäther abgeschieden und durch mehrmaliges schnelles Abpressen zwischen Papier gereinigt) und daraus gegen 20 Grm. Cyankohlensäureäther, der von anhaftenden Verunreinigungen durch Waschen mit Wasser u. s. w. leicht befreit werden konnte. Im Destillationskolben blieb ein wenige Gramm betragender, verkohlter Rückstand.

Weddige [2]) erhielt mit Phosphorsäureanhydrid aus 200 Gramm Oxamethan 40—50 Grm. Cyankohlensäureäther. Man sieht also, dass die neue Verbindung sehr wohl zur Darstellung des Aethers benutzt werden kann.

---

[1]) Diese Reaction ist eine secundäre und beruht gleichfalls auf vorgängiger Rückbildung von Oxamethan, über dessen Verhalten zu Ammoniak zum Theil falsche Angaben existiren. Oxamethan und wässriges Ammoniak geben einen in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag, der mithin kein Oxamid sein, sondern nur aus oxaminsaurem Ammoniak bestehen kann.

[2]) Journal f. pr. Chem. 1874. 198.

Wie erwähnt, verliert das aus dem Oxamethan erhaltene Bichlorid leicht und unter verschiedenen Umständen Salzsäure. Hat man gleich bei der ursprünglichen Darstellung etwas stark erwärmt, so erhält man eine Verbindung, deren Chlorgehalt der Formel

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl = NH \end{array}$$

sehr nahe kommt und es erscheint kaum zweifelhaft, dass vor der Bildung des Cyankohlensäureäthers das Dichlorid in dies Monochlorid übergeht. Jedenfalls sind, wie auch die folgenden Untersuchungen zeigen werden, Körper entsprechender Constitution existenzfähig und um mich von vorn herein einer unterscheidenden Bezeichnungsweise für derartige Di- und Monochloride zu bedienen, nenne ich, wie bisher üblich die Gruppe $NH_2$ als Amidgruppe, die Gruppe $NH$ als Imidgruppe bezeichnend, Körper von der allgemeinen Formel

$R.CCl_2.NH_2$ Amidchloride,

die von der Formel

$R.CCl = NH$ Imidchloride.

Die Verbindungen dieser Zusammensetzung sind sehr reactionsfähig. Die beschriebenen Substanzen gehen mit Anilin unter starker Erwärmung Umsetzung ein, und dasselbe lässt sich für andere Amide, auch Harnstoff, voraussehen.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass Henry in der That durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamethan reichliche Mengen von Aethylcyancarbonat erhalten hat, aber gemengt mit Phosphorverbindungen, von denen der Aether sich allerdings nur äusserst schwierig trennen lässt, während erst in der Gewinnung der beschriebenen Zwischenprodukte eine Darstellungsweise für denselben liegt. Irrthümlich ist indess die Angabe (l. c.), dass der Cyankohlensäureäther in Verbindung mit $PCl_3$ beim directen Destilliren des Reactionsprodukts zwischen $PCl_5$ und Oxamethan erhalten wird. Thut man letzteres, so destillirt allerdings, wie Henry auch angiebt und worauf er leicht begreiflicher Weise seine Schlüsse gründet, ein ansehnlicher Theil der Flüssigkeit schon unter 100° über. Dieses Destillat enthält aber doch kein $PCl_3$. Rectificirt man nämlich die unter 100° übergegangene Flüssigkeit noch einmal, so gehen kaum noch wenige Tropfen unter 100° über. Dieser Umstand findet darin seine Erklärung, dass beim Erhitzen des ursprünglichen Produkts der darin enthaltene Bichlorglycocoläther unter stürmischer Salzsäureentwicklung sich zersetzt, und letztere veranlasst, dass ein Theil der Flüssigkeit unter ihrem eigentlichen Siedepunkt mit übergerissen wird. Von Phosphorverbindungen entsteht bei der ganzen Reaction überwiegend (cf. unten) nur $POCl_3$, ausserdem wurde von mir das Auftreten ge-

riger Mengen freien Chlors constatirt. $PCl_3$ war jedenfalls nur in nicht deutlich nachweisbaren Mengen enstanden.

Wie ich später zeigen werde, scheinen gewöhnliche Säureamide, in denen der $NH_2$-Rest als solcher enthalten ist, mit Phosphorpentachlorid behandelt, vorzugsweise gern phosphorhaltige Produkte zu bilden. Das Oxamethan macht davon keine Ausnahme. Wenn auch, wie das Vorhergehende zeigt, bei der entsprechenden Reaction eine Menge Oxamethanchlorid gebildet wird, welche an Gewicht ungefähr dem angewendeten Oxamethan gleichkommt, so ist es mir doch auch gelungen, daneben noch ein sehr wohl charakterisirtes, phosphorhaltiges Produkt zu isoliren.

Wenn man den Dichlorglycocolläther mit Petroleumäther ausgefällt und durch Waschen damit von anhaftenden Phosphorverbindungen befreit hat, so scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Petroleumäthers dicke, oft mehr als zolllange, durchsichtige Prismen ab.

Die Krystalle sind phosphorhaltig, sie schmelzen bei 128—130°, sie lösen sich langsam in kaltem Wasser und in Säuren, sehr leicht in fixen Alkalien und in Ammoniak (in letzterem ohne Abscheidung von oxaminsaurem Salz), leicht in Aether, Benzol, Chloroform; letzteres eignet sich am besten zur Reinigung der ursprünglich erhaltenen Substanz durch Krystallisation. In Petroleumäther sind die phosphorhaltigen Krystalle sehr schwierig löslich; sie können also nicht gleichzeitig mit dem Oxamethanchlorid gebildet sein, sonst wären sie durch Petroleumäther gleich anfangs mit dem Amidchlorid ausgefällt worden: sie müssen ihre Enstehung einer secundären Reaction verdanken. Letztere wird, wie besondere Versuche gezeigt haben, eingeleitet durch vorhandene Feutigkeit. Schliesst man von der Flüssigkeit, in der die phosphorhaltigen Krystalle sich bilden sollen, sorgsam den Zutritt feuchter Luft ab, so enstehen sie nicht; ihr Erscheinen kann aber schnell hervorgerufen werden, wenn zu dem Petroleumäther, Phosphoroxychlorid und Oxamethanamidchlorid enthaltenden Filtrat nur ein einziger Tropfen Wasser gesetzt wird: es scheiden sich dann sehr schön ausgebildete Krystalle in verhältnissmässig reichlicher Menge ab.

Die Analyse erschliesst für diese Verbindung die Formel

$$C_4 H_6 O_3 Cl_4 NP.$$

Auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann abgekühlt erstarrt sie wieder zu einer schönen, strahligen Krystallmasse. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Salzsäure und es destillirt eine Flüssigkeit, die sich wie ein Gemenge von $POCl_3$ und Cyankohlensäureäther verhält.

$$C_4 H_6 O_3 Cl_4 NP = POCl_3 + HCl + C_4 H_5 O_2 N$$

Als eine blosse Doppelverbindung von Phosphoroxychlorid mit organischer Substanz diese Verbindung aufzufassen ist unzulässig. Löst man sie nämlich in Wasser, so wird zwar alsbald HCl, nicht

aber Phosphorsäure in Freiheit gesetzt: die Substanz giebt ohne weiteres keine Reaction auf Phosphor; letztere lässt sich nur durch vollständige Zerstörung des Körpers oder durch Digestion der wässrigen Lösung mit Salpetersäure oder salpetersaurem Silber erzielen. Jedenfalls befindet sich also der Phosphor in fester Bindung.

Die Constitution der Verbindung lässt sich nun wohl in Rücksicht auf ihre Entstehung und ihr Verhalten am besten so deuten, dass man annimmt, in der gleichzeitig in Petroleumäther gelösten, Oxamethanamidchlorid und $POCl_3$ enthaltenden Flüssigkeit wirkten die letzten beiden Körper bei Gegenwart von Feuchtigkeit in folgender Weise auf einander ein:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2.NHH \end{array} + POCl_3 = HCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2.NH.POCl_2 \end{array}$$

Ein so constituirter Körper würde gerade beim Zersetzen mit Wasser zunächst eine organische Phosphaminsäure und nicht freie Phosphorsäure liefern müssen.

Auf Anilin wirkt das Phosphaminsäurechlorid beim schwachen Erwärmen überaus heftig ein. Das Produkt erstarrt zu einer gelben Masse, die sich in heissem Wasser schwer löst und aus diesem Lösungsmittel amorph ausfällt, indess leicht sublimirt und dann in weissen Krystallnädelchen erhalten werden kann. Diese Substanz ähnelt in ihrem Verhalten sehr derjenigen, welche durch Einwirkung von Anilin auf Oxamethanamidchlorid entsteht.

### Acetamid und Phosphorpentachlorid.

Henke[1]) giebt an, „Phosphorpentachlorid wirke so energisch auf Acetamid ein, dass man zur Mässigung der Reaction Sand hinzufügen müsse; beim Erhitzen destillire eine roth gefärbte Flüssigkeit über, welche aus einer Verbindung von Acetonitril mit Phosphortrichlorid bestehe".

Henke hat zu seinen Versuchen unzweifelhaft sehr unreiner Materialien sich bedient. Trocknes Acetamid und Phosphorpentachlorid wirken in der Kälte so gut wie gar nicht auf einander ein. An den Berührungsstellen beider Verbindungen bildet sich ein weisser Körper, der von $PCl_5$ in der Kälte nicht angegriffen wird und sich als schützende Hülle um das noch unveränderte Acetamid legt. Mischt man Acetamid und $PCl_5$, beide in Chloroform gelöst, mit einander, so findet auch hier unter heftigem Aufkochen der Flüssigkeit sofort die Ausscheidung eines weissen Salzes, im wesentlichen aus salzsaurem Acetamid bestehend, statt. — Aus diesen Verhalten erhellt schon, dass die Reaction zwischen Phosphorpentachlorid und Acetamid nicht ganz einfach verläuft.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, p. 278.

Erhitzt man das Gemenge von $PCl_5$ und Acetamid andauernd bei aufsteigendem Kühler, so resultirt schliesslich eine fast farblose Flüssigkeit, in der nur wenig von einer harzartigen, phosphorhaltigen Materie schwimmt; das wasserhelle Destillat siedet und verhält sich wie ein Gemenge von $CH_3 CN$, $PCl_3$, $POCl_3$. Im Rückstand bleibt in ziemlicher Menge eine zähe, bräunlich gefärbte Masse. — Ob im Destillat wirklich eine chemische Verbindung von Acetonitril mit Phosphortrichlorid sich befindet, erscheint zweifelhaft, dagegen spricht, dass die Dampfdichte desselben, wie schon Henke fand, auf ein Gemenge deutet und ferner der Umstand, dass $PCl_3$ sich mit Nitrilen ohne merkliche Temperaturerhöhung mischt, und dass z. B. ein Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und $PCl_3$ beim Destilliren den Charakter eines Gemenges zeigt.

Nach alledem erschien das Acetamid für eine schnelle Entscheidung der Fragen, um welche es sich augenblicklich handelt, nicht sonderlich geeignet. Sehr auffallen musste bei der Reaction das Auftreten von Phosphortrichlorid überhaupt. Versuche, welche auf die Bildung dieses Produkts ein Licht zu werfen geeignet erscheinen, sind im Gange.

---

### Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid.

Da, wie der vorstehende Versuch zeigt, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamid Phosphortrichlorid auftreten kann, und die Möglichkeit nicht zu verkennen ist, das unter Umständen $PCl_5$ auch bei niederer Temperatur wie $PCl_3$ und $Cl_2$ wirkt, so schien es mir zweckmässig zu der Reaction eine Substanz zu wählen, bei der alles freie Chlor, welches bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorid gebildet werden kann, frei werden musste und nicht etwa durch substituirende Wirkung sich der Beobachtung entziehen konnte. Das Trichloracetamid war für diese Versuche eine sehr geeignete Verbindung. Es wurde aus Trichloressigäther mit wässrigem Ammoniak gewonnen und zeigte einen constanten Siedepunkt bei 239°

1 Mol. Trichloracetamid und 1 Mol. Phosphorpentachlorid wirken beim Erwämen lebhaft auf einander ein; es entweicht viel Salzsäure und dabei freies Chlor. Die Menge des freien Chlors erschien nicht unbedeutend, denn das zur Absorption der Salzsäure vorgelegte Wasser war deutlich grün gefärbt, zeigte auch in hohem Masse das Vermögen Indigo zu bleichen und Jod aus Jodkalium in Freiheit zu setzen. Dennoch erschien mir das Auftreten von freiem Chlor nicht genügend, um darauf Schlüsse zu bauen und es wurde zu einer möglichst annähernden quantitativen Bestimmung desselben geschritten Es ergab sich, dass wenn 5 Gramm $PCl_5$ in Arbeit genommen wurden, bei der Reaction nur 0.01646 Grm. freies Chlor auftraten. 1 Molekül Chlor in Freiheit gesetzt. würde das Auftreten von etwa

1.7 Grm. verlangen, — woraus gefolgert werden musste, dass das freie Chlor lediglich einer secundären Reaction seine Entstehung verdanke.

Diese Anschauung wurde noch mehr durch die weitere Untersuchung der Reactionsprodukte unterstützt.

Nach der jemaligen Beendigung der Einwirkung erstarrte das vorher wasserhelle, flüssige Produkt zu einer compacten Krystallmasse, der nur Spuren flüssiger Phosphorverbindungen anhafteten, so dass ein kurzes Abwaschen der zerriebenen Substanz mit Petroleumäther genügte, letztere vollständig zu entfernen.

Die Analyse ergab für die gewonnene Verbindung die Formel $C_2Cl_6ONP$, für deren Entstehung folgende Reactionsphasen anzunehmen sein dürften:

1) $CCl_3CONH_2 + PCl_5 = \underset{\text{Pentachloräthylamin}}{CCl_3CCl_2NH_2} + POCl_3$

2) $CCl_3CCl_2NH_2 + POCl_3 = CCl_3CCl_2NH.POCl_2 + HCl$

3) $CCl_3CCl_2NH.POCl_2 = CCl_3CCl = N\ POCl_2 + HCl$

Will man die Bezeichnung der Gruppe $POCl_2$ als Chlorphosphoryl acceptiren, so wird man den neuen Körper als Trichloracetimidchlorid-Chlorphosphoryl oder besser wohl als Tetrachloräthylidenimid-Chlorphosphoryl bezeichnen können. Die Eigenschaft der Verbindung stützen die Auffassung, welche ich von ihrer Constitution habe. Frisch dargestellt lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren und zwar geht die Hauptmenge als eine bei 255—259° siedende Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer schneeweissen, blätterigen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 70—80° gefunden wurde. Die Dämpfe der Substanz reizen die Schleimhäute namentlich der Augen, in empfindlichster Weise. In Wasser oder Ammoniak gelöst, lässt sie keine Phosphorreaction hervortreten,

Durch nur kurzes Liegen unter dem Exsiccator wird die Verbindung schon verändert; selbst Umkrystallisiren aus möglichst wasserfreien Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Petroleumäther), aus denen sie in Gestalt kleiner Nadeln herauskommt, wandelt sie in eine chlorärmere Substanz um, deren Schmelzpunkt etwa bei 150° liegt, auf deren vollständige Analyse aber vorläufig Verzicht geleistet wurde. Wird so veränderte Substanz destillirt, so erscheint auch der Siedepunkt stark herabgedrückt. Ein Theil geht schon unter 100° über und bleibt in der Vorlage fast vollständig flüssig, während der höher siedende nur noch theilweise erstarrt. Der unter 100° übergegangene, höchst stechend riechende Antheil mit Wasser gewaschen und rectificirt siedet bei 83—84°, ist also unzweifelhaft als Trichloracetonittil auszusprechen.

## Benzamid und Phosphorpentachlorid.

Gerhardt giebt in einer lediglich in seinem Lehrbuch[1]) enthaltenen Notiz an, Phosphorpentachlorid und Benzamid wirkten in der Weise, dass zuerst Phosphoroxychlorid und ein Amidchlorid, dann unter Salzsäureabgabe ein Imidchlorid entstehe:

1) $C_6H_5CONH_2 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2NH_2 + POCl_3$
2) $C_6H_5CCl_2NH_2 = C_6H_5CCl{=}NH + HCl$

experimentelle Belege für diese Behauptung giebt er nirgends. Hencke[2]) hat dann diesbezügliche Versuche angestellt, ist aber zu einem negativen Resultat gekommen: er erhielt bei jener Reaction immer nur Phosphoroxychlorid und Benzonitril.

Die von mir über das Oxamethan mitgetheilten Beobachtungen mussten mir natürlich die Angaben von Gerhardt als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen, und ich habe desshalb die in Rede stehenden Versuche wiederholt.

Ganz reines, geschmolzenes und dann gepulvertes Benzamid mit fein zerriebenem Phosphorpentachlorid zusammen geschüttelt, wirken ganz ohne äussere Wärmezufuhr langsam und ohne erhebliche Temperaturerhöhung auf einander ein. Während der Einwirkung entweicht reichlich Salzsäure und die Salzsäureentwickelung hört nicht eher auf, als bis eine klare, durchsichtige Flüssigkeit entstanden ist. Aus dieser scheidet sich bei starker Abkühlung kein fester Körper aus; mit Wasser zersetzt sie sich und giebt nach Zerstörung des Phosphoroxychlorids nur Benzonitril: sie ist thatsächlich ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Benzonitril.

Anders, wenn man das Gemenge von Benzamid und Phosphorpentachlorid von vornherein bis zum ersten Verflüssigen der Masse schwach erwärmt und dann den Reactionskolben schnell möglichst stark abkühlt. Es erstarrt sodann die ganze Substanz zu einem Krystallbrei von zarten, weissen Nadeln und die Salzsäureentwickelung hört auf. Ueberlässt man die fest gewordene Masse bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so beginnt alsbald die Entwickelung von neuem, und es resultirt die oben beschriebene Flüssigkeit. Dasselbe findet sogar statt, wenn auch sehr viel langsamer, wenn man das festgewordene Rohprodukt unmittelbar in Röhren einschliesst und diese mehrere Tage sich selbst überlässt.

Bringt man indess den Krystallbrei, sei es nach Zerschlagung des Gefässes oder durch Herausspülen mit Petroleumäther (indem sich aber viel löst) schnell auf eine poröse Platte, die man sofort unter einen Exsiccator mit Natronkalk stellt, so erhält man ziemlich trockene Nadeln, welche an der Luft beständig Salzsäure ausstossen, sich heftig

[1]) Gerhardt, Lehrbuch der org. Chemie; deutsche Ausgabe IV, S. 701.
[2]) Ann. d. Chem. und Pharm. 106, S. 276.

mit Wasser zersetzen und mit salpetersaurem Silber sehr reichliche Mengen von Chlorsilber liefern. Es ist dies wohl ohne Frage das Produkt, welches Gerhardt unter Händen gehabt hat, (falls sich seine Betrachtungen für diesen Fall überhaupt auf eine experimentelle Grundlage stützen), aber es hat nicht die Zusammensetzung, welche er ihm zuschreibt, denn neben Chlor enthält die Verbindung auch erhebliche Mengen von Phosphor, welche nicht nur von mechanisch anhaftenden Phosphorverbindungen herrühren.

Uebereinstimmende Zahlen für diese Substanz zu gewinnen, deren Reindarstellung zum Zweck der Analyse in diesem Fall mit ganz besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, wollte mir bisher noch nicht gelingen, doch wird man mit ziemlicher Sicherheit annehmen dürfen, dass hier ein ähnliches, phosphorhaltiges Produkt vorliegt, wie ich solche für das Oxamethan und Trichloracetamid beschrieben habe.

---

Während durch das bisher von mir eingeschlagene Verfahren ein Amidchlorid des Benzamid's $C_6H_5\,CCl_2NH_2$ noch nicht isolirt werden konnte, will es mich bedünken, als wenn Körper von entsprechender Zusammensetzung schon vor längerer Zeit, aber auf ganz anderem Wege dargestellt wären.

Man erinnert sich, dass Engler[1]) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Nitrile Verbindungen von der Zusammensetzung ($CH_3CN + 2BrH$); ($C_2H_5CN\,2BrH$); ($C_6H_5.CN + 2BrH$) u.s.w. erhielt, Körper, die in ihren Eigenschaften sehr den von mir aus dem Oxamethan u. s. w. durch $PCl_5$ dargestellten Chloriden (cf. auch die noch folgenden Abhandlungen) ähneln. Als besonders charackteristisch muss aber der Umstand erscheinen, dass die Verbindung ($C_6H_5CN + 2BrH$), mit Wasser zersetzt, Benzamid liefert; denn die Rückbildung der Säureamide aus den Amidchloriden und Imidchloriden durch Wasser ist gerade für letztere bezeichnend: ein Körper von der Formel $C_6H_5CBr_2.NH_2$ sollte eben ein solches Verhalten zeigen. Es gewinnt deshalb an Interesse die durch BrH-Addition an Nitrile entstehenden Körper näher zu untersuchen. Die Frage nach ihrer Constitution hoffe ich, wird durch den Versuch zu einer Entscheidung geführt werden können, ob sie mit Amiden, z. B. mit Anilin, Basen von der Reihe des Acedinamins oder ähnliche Körper liefern.

Ob endlich die Verbindungen, welche Gautier[2]) durch Addition von Salzsäure zu Nitrilen erhielt, der Gruppe von Körpern zuzuzählen sind, welche ich unter dem Namen der Imidchloride begreife, ist zweifelhaft, da Gautier jene als sehr beständig gegen Wasser schildert.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 149. S. 307.
[2]) Ann. d Chem. u. Pharm. 142. S. 290.

Der vorstehende Bericht soll die ersten Resultate einer weiteren Untersuchung geben, deren Ziel am Eingang angedeutet worden ist. Andere Säureamide, namentlich auch Säureamide zweibasischer Säuren werden augenblicklich nach der nämlichen Richtung untersucht. Das eben Mitgetheilte, in Verbindung mit dem in den nachstehenden Abhandlungen Enthaltenen, genügt aber vollständig, um als erwiesen hinzustellen,

> dass *Phosphorpentachlorid auf Säureamide nicht* wie Phosphorsäureanhydrid unmittelbar wasserentziehend wirkt, sondern dass die Reaction unter Bildung von Amidchloriden oder Imidchloriden, beziehungsweise deren Phosphorylchloridverbindungen verläuft

und es ist unzweifelhaft, dass derartige Produkte bisher nur bei allen entsprechenden Reactionen meist übersehen worden sind, dass sie jetzt aber mit Leichtigkeit sich werden finden lassen.

---

## 87. G. Angelbis: Ueberführung des Cyankohlensäureäthers in Glycocoll.

(Mitgeth. von O. Wallach aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

In seiner Abhandlung über den Cyankohlensäureäther giebt Weddige[1]) an, dass es ihm nicht gelungen sei, denselben durch Behandlung mit Zink und Salzsäure zu reduciren, sondern dass der Aether dabei in Oxalsäure übergeführt wurde.

Da es immerhin von Wichtigkeit erschien, das Glycocoll in reichlicherer Menge und mit weniger Mühe herstellen zu können, als es die bisher üblichen Methoden erlauben, so veranlasste ich Hrn. Angelbis, sich nach der oben von mir angegebenen Methode Cyankohlensäureäther in einiger Menge zu verschaffen und diesen mit Zink und Salzsäure zu reduciren. Dabei musste es natürlich vermieden werden, den Aether mit überschüssiger Salzsäure in Berührung zu lassen und darum wurde so verfahren, dass eine alkoholische Lösung von Cyankohlensäureäther auf Zink gegossen und dann durch Hinzufügen von jedesmal nur geringen Mengen concentrirter Salzsäure eine schwache Wasserstoffentwickelung in Gang gehalten wurde.

Nach wenigen Tagen wurde die Operation unterbrochen und es ergab sich, dass auf diese Weise so erhebliche Mengen an reinem Glycocoll gebildet worden waren, dass der Cyankohlensäureäther sehr wohl als Darstellungsmaterial für jene Verbindung gelten kann.

---

[1]) Journ. für pr. Chem. 1874, 208.

## 88. H. Klinger: Ueber Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenyloxaminsäureaethyläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. O. Wallach.)

Aethylirtes oder methylirtes Oxamid giebt, auf geeignete Weise mit Phosphorsuperchlorid behandelt, das salzsaure Salz einer sauerstofffreien Base[1]). Zweck meiner Versuche ist, den Verlauf der Reaction, namentlich auch in Rücksicht auf die Bildung von Basen, kennen zu lernen, wenn, wie beim Oxamethan, dem Monamid einer zweibasischen Säure, nur die Hälfte des Oxalsäurecomplexes der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ausgesetzt ist, gleichzeitig aber an Stickstoff gebundener Wasserstoff einmal durch Radicale der Fettsäurereihe, das andere Mal durch Phenylreste vertreten wird.

Der leichten Zugänglichkeit wegen wurden zuerst Aether phenylirter Oxaminsäuren zu Versuchsobjecten gewählt.

Phenyloxaminsäureaethyläther $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CONH.C_6H_5 \end{matrix}$ wird auf dieselbe Weise gewonnen wie die entsprechende Naphtalinverbindung von Ballo[2]). Anilin und Oxalsäureaethyläther (gleiche Mol.) werden erhitzt, bis nach dem Erkalten die Flüssigkeit vollständig erstarrt. Die weisse, krystallinische Reactionsmasse ist ein Gemenge von Oxanilid und phenylirtem Oxamethan. Von warmem Alkohol wird nur der Aether gelöst und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen.

Der Aether bildet grosse, farblose Tafeln und Prismen, bei 66° schmelzend, in Aether, Alkohol, Benzol leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem nicht löslich. Aus Wasser krystallisirt er in verfilzten, feinen, weissen Nadeln, welche bei 64.°5 bis 65° schmelzen. Dieser Körper scheint auch schon von Henry[3]) durch Einwirkung von Anilin auf Aethyloxyoxalylchlorid erhalten worden zu sein.

Alkalien führen den Aether (Oxanilaethan nach der Bezeichnung von Gerhardt und Laurent[4]) in Salze der Phenyloxaminsäure, Ammoniak in Monophenyloxamid über. Mit Chloracetyl verbindet er sich unter Abspaltung von Salzsäure zu Phenylacetyloxaminsäureäther

---

[1]) Cf. O. Wallach, diese Ber. VII, S. 828 u. O. Wallach u. A. Boehringer, ebend. S. 902.

[2]) Diese Ber. VI, S. 247.

[3]) Diese Ber. IV, S. 609.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 68. 18

$$\begin{array}{l} CON(C_2H_3O)(C_6H_5) \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

farblose Tafeln oder dicke, weisse Prismen bei 66—67° schmelzend.

Brom wirkt substituirend auf den Phenylrest des Oxanilaethans; der Körper $\begin{array}{l} CONH.C_6H_4Br \\ COOC_2H_5 \end{array}$ bildet glänzend weisse Blättchen und flache Nadeln, Schmelzpunkt 154—156°, und lieferte beim Verseifen bei 61—62° schmelzendes Bromanilin.

Phenyloxaminsäureäther und Phosphorpentachlorid wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam aufeinander ein; unter schwacher Erwärmung verflüssigt sich ca. ½ Stunde nach Mischung der Substanzen ein Theil des Gemenges; die noch festen Partikeln werden durch ihre verschiedenen specifischen Gewichte gegenseitiger Einwirkung entzogen. Die Reaction, bei welcher ein Entweichen von Salzsäure nicht beobachtet wurde, muss durch Erwärmen weiter geführt werden; von der Dauer dieser Erwärmung und von der dabei erreichten Temperatur ist die Zusammensetzung des resultirenden Körpers wesentlich abhängig.

Erwärmt man nicht über 70° und nur bis Phenyloxaminsäureäther und Phosphorpentachlorid vollständig verflüssigt sind, so erstarrt nach dem Erkalten die braungelbe Flüssigkeit zu einem Brei schwach gelbgefärbter, durchsichtiger Krystallnadeln. Phosphoroxychlorid kann von denselben durch Decantation und wiederholtes Waschen mit Petroleumäther fast vollständig getrennt werden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhält man die Nadeln farblos. Sie schmelzen bei 71°; die Analysen führen zu der Formel $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$. Die analytischen Zahlen stimmen allerdings nicht genau, aber doch sehr annähernd mit den von der Theorie geforderten überein; das in folgendem beschriebene Verhalten des Körpers erklärt diese Differenzen zur Genüge.

Der neue Körper, Phenylamidodichloressigsäureäther, $\begin{array}{l} CCl_2NH.C_6H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$ ist ziemlich unbeständig; an feuchter Luft geht er unter Salzsäureabspaltung in Phenyloxamaethan zurück; heisses Wasser veranlasst unter lebhafter Einwirkung dieselbe Oxydation. Durch Alkalien und wässriges Ammoniak wird er demzufolge in dieselben Verbindungen wie Phenyloxamaethan übergeführt. Doch scheint hierbei eine theilweise tiefere Zersetzung stattzufinden: heftiger Isonitrilgeruch tritt auf und beim Kochen mit wässrigem Ammoniak entweicht Kohlenoxyd.

Längere Zeit auf 80—90° erwärmt oder bei kurzem Erhitzen auf

110° geht das Dichlorid unter Austritt von Salzsäure in einen Körper folgender Formel über:

$$\begin{array}{l} CCl = N . C_6H_5 \\ \vdots \\ CO . OC_2H_5 \end{array}$$

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn das Gemenge von Phenyloxaminsäureäther und Phosphorpentachlorid auf Temperaturen über 80° erwärmt wird, z. B. wenn man das entstandene Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Es entweicht Salzsäure; der Destillationsrückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 91° schmelzende, farblose Nadeln obiger Constitution. Gegen Wasser und Alkalien verhält sich das Monochlorid wie das Dichlorid; mit überschüssigem Anilin behandelt liefert es auch dasselbe Anilid: gelbgrüne, bei 134—136° schmelzende Flitter, welche durch Kochen mit verdünntem Alkohol in Oxanilid übergeführt werden.

Die Bildungsweise lässt über die Constitution dieses Anilids in Zweifel; ebenso die Analyse, da Substanzen der Formeln

$$\begin{array}{l} C(NHC_6H_5)_3 \\ \vdots \\ CONH . C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C \leftarrow NC_6H_5 \\ \vdots \quad NHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{array}$$

fast dieselbe procentische Zusammensetzung haben. Die Menge des bei Zersetzung mit Wasser entstandenen Anilins wird zwischen diesen Constitutionsformeln, von denen die letztere grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, entscheiden.

Beim Erhitzen auf 120—150° zersetzen sich die Chloride rasch unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Salzsäure, Chloraethyl und wenig Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung findet statt bei längerem Erhitzen auf 90—100°. Die rückbleibenden, krystallinischen Körper sind noch nicht weiter untersucht worden.

Phosphorpentachlorid wirkt demnach folgender Gleichung gemäss auf die Gruppe $-CONHC_6H_5$ ein

$$-CONHC_6H_5 + PCl_5 = -CCl_2NHC_6H_5 + POCl_3$$ [1].

Der Eintritt der Phenylgruppe in den Complex $-CONH_2$ scheint die Bildung von Basen bei den dem Oxamaethan entsprechend constituirten Verbindungen zu verhindern.

Ueber Einwirkung von $PCl_5$ auf Toluyloxaminsäureäther (66—67° Schmelzp.) und auf Xylyloxaminsäureäther erlaube ich mir später zu berichten.

---

[1]) $POCl_3$ vom Schmelzp. 108—110° wurde in theoretischer Menge erhalten.

## 89. O. Wallach und Meinh. Hoffmann: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

Während durch die vorstehenden Untersuchungen ein ungefährer Einblick in die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids gegenüber gewöhnlichen Säureamiden gewonnen wurde, war es gleichzeitig wichtig den Verlauf jener Reactionen bei Amiden einbasischer organischer Säuren auch in den Fällen zu studiren, in denen an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome der Amide durch Radicale möglichst einfacher Art vertreten sind, d. h. bei Verbindung von der allgemeinen Formel R.CONHR'; es waren also Versuche, welche von dem Einen von uns schon vor einiger Zeit[1]) angezeigt waren, weiterzuführen.

Auch nach dieser Richtung hin lagen schon Arbeiten vor, von denen in erster Linie eine Abhandlung Gerhardt's[2]) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid unser Interesse in Anspruch nahm, weil Gerhardt in diesem Fall ein Zwischenprodukt erhalten haben will, dessen Existenz zur Klärung der Sachlage wesentlich beitragen musste. Wir haben nicht gezögert diese Versuche zu wiederholen und wenn dieser Theil unserer Arbeit Gerhardt's Angaben in einem Punkt — was die Bildung eines Chlorids betrifft — nur bestätigen kann, so erweitert und berichtigt er dieselben auch in so wesentlichen Beziehungen, dass wir unsere Resultate hier kurz glauben mittheilen zu sollen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzanilid schon bei schwachem Erwärmen unter Salzsäureabspaltung und Bildung von Phosphoroxychlorid ein. Destillirt man im Vacuum letzteres möglichst ab, so bleibt beim Erkalten eine feste, weisse, krystallinische Masse zurück, welche schon aus fast reinem Benzanilidchlorid besteht, das seine Entstehung folgendem Vorgang verdankt:

$$C_6H_5CONH\ C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2NH.C_6H_5 + POCl_3$$
$$C_6H_5CCl_2NH.C_6H_5 = C_6H_5CCl{:=}N.C_6H_5 + HCl.$$

Dieses Imidchlorid des Benzanilids ist von überraschender Beständigkeit und man erreicht bei seiner Analyse scharf stimmende Zahlen. Es lässt sich ohne Zersetzung destilliren (Siedepunkt gegen 310°) und schmilzt bei 39—40°. Aus trocknen Lösungsmitteln kann es unverändert umkrystallisirt werden und wird dann, namentlich aus Petroleumäther oder Benzollösung, in grossen, prachtvollen,

---

[1]) Diese Berichte VII, 330.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, S. 217.

durchsichtigen Blättern erhalten. Wasser oder Alkohol damit in Berührung gebracht regeneriren Benzanilid, ebenso wirkt schon der Einfluss feuchter Luft.

Wir sind noch damit beschäftigt diesen interessanten Körper in Bezug auf sein Vermögen Chlor auszutauschen näher zu untersuchen.

Bis jetzt haben wir durch Einwirkung von Anilin, wie Gerhardt, ein Anilid gewonnen [1]) von der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2$, welches seine Entstehung folgender Gleichung verdankt:

$$C_6H_5CCl \text{ ooo } NH.C_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \end{cases} + HCl$$

Diese Base bildet kleine, bei 144° schmelzende Nädelchen. Sie ist sehr zersetzlich, wird an der Luft gelb und zerfällt schon beim Erhitzen mit Alkohol, wie das Chlorid selbst, unter Bildung von Benzanilid.

Besonders beachtenswerth ist die Constitution dieses Körpers. Der erste Blick zeigt, dass er in die Reihe des Strecker'schen Acediamin's gehört und mithin auch als ein Glied der Reihe von Basen zu betrachten ist, mit denen A. W. Hofmann die Wissenschaft bereichert hat: er ist, worauf auch schon Hofmann aufmerksam gemacht hat, identisch mit dem Benzyldiphenyldiamin [2]).

Nachdem von uns die Existenz der Imidchloride ausser Zweifel gesetzt worden ist, liegt daher der Versuch nahe, die ganze Reihe der interessanten Hofmann'schen Basen auf einem analogen Wege zu gewinnen [3]).

---

[1]) Die merkwürdige Bildung von Salicylsäure aus dem Anilid, von welcher Gerhardt (l. c.) spricht, haben wir bisher nicht beobachten können, obgleich wir die Versuchsbedingungen nach möglichst vielen Richtungen variirt haben.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 165.

[3]) Da die Säureamide nach den vorstehenden Untersuchungen unzweifelhaft als Ausgangspunkt für die Darstellung einer sehr grossen Reihe homologer Basen gelten können, dürfte sich für diese Körper der Bequemlichkeit wegen eine einfache Nomenclatur empfehlen, ich schliesse mich für eine solche natürlich den sehr zweckmässigen Vorschlägen von A. W. Hofmann (l. c.) an, welche man wie das Folgende zeigt, vielleicht auch vortheilhaft auf einige aromatische Reste ausdehnen kann:

| | |
|---|---|
| $C_2H_4'$ Aethyl- | $C_6H_5CH_2'$ Benzyl — |
| $C_2H_4''$ Aethen-(Aethylen, Aethyliden) | $C_6H_5CH''$ Benzen — |
| $CH_3C'''$ Aethenyl- | $C_6H_5C'''$ Benzenyl. — |

Die Bezeichnung jener Basen als Diamine erscheint nicht ganz gerechtfertigt; als Diamin bezeichnet man bislang Körper der Formel $B''\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$, während hier Verbindungen von der allgemeinen Formel $B''\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases}$ vorliegen, die also einen Amid- und einen Imid-Rest enthalten. Vielleicht erweist es sich als practisch solche Körper Amidimide oder kürzer Amimide zu nennen; es würde dann z. B. das Acediamin (Aethenyldiamin nach A. W. Hofmann) als Aethenylamimid zu bezeichnen sein. W.

Nun hat der Eine von uns schon vor einiger Zeit angekündigt[1]), dass er Phosphorpentachlorid auf Acetanilid habe einwirken lassen. Auf diese Weise war, schon zur Zeit jener Ankündigung, mit Leichtigkeit eine krystallisirte Base erhalten worden, deren nähere Untersuchung damals noch nicht in Angriff genommen war. Nach kurzer Frist hat dann Lippmann[2]), ohne der Richtung jener Versuche Erwähnung zu gönnen, gezeigt, dass die auf jene Weise entstehende Base Aethenyldiphenyldiamin sei, jene Hofmann'sche Base der Biedermann[3]) mit Recht die Formel

$$CH_3C\begin{cases}NH.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{cases}$$

vindicirt.

Wir gehen für heut, um den Raum dieser Blätter nicht zu sehr in Anspruch zu nehmen, absichtlich nicht näher darauf ein, durch welchen Mechanismus wir uns durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Acetanilid jene Base direct entstanden denken. Nach dem Vorhergehenden leuchtet es aber ein, dass, falls $PCl_5$ und Acetanilid, wie das Benzanilid, ein Imidchlorid liefert, dieses mit Anilin behandelt in das Aethenyldiphenyldiamin sich muss überführen lassen. Wir theilen kurz mit, dass unter besonderen Vorsichtsmaassregeln aus Acetanilid durch Einwirkung von $PCl_5$ ein in schönen, durchsichtigen Nadeln krystallisirender Körper erhalten wird, welchen wir für das Acetanilidimidchlorid mit Sicherheit halten, wenngleich alle unsere Bemühungen eine gute Analyse von dem Körper zu erzielen an der Zersetzlichkeit desselben (in Berührung mit der Luft wird er schnell blutroth) bisher gescheitert sind.

---

Fast unerwartet günstige Resultate haben wir in einer anderen Reihe von Amiden einbasischer Säuren erreicht, z. B. durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Aethylacetamid $CH_3CONH.C_2H_5$. In diesem Fall entsteht eine flüssige, starke Base, welche nur im Vacuum destillirbar ist, in reichlicher Menge. Wir ziehen es vor unsere diesbezüglichen Versuche später in abgerundeter Form zu veröffentlichen.

---

Das Vorstehende von uns zur Entscheidung der Frage, wie Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren wirkt, herbeigeschaffte Material findet eine sehr willkommene Bereicherung und Ergänzung durch eine Arbeit[4]) „über die Einwirkung von $PCl_5$

---

[1]) Diese Ber. VII, 380.
[2]) Ebend. S. 541.
[3]) Ebend. S. 540.
[4]) Diese Berichte V, S. 187.

auf einige Aciamine", welche wir A Wolkow verdanken. Wie aus ihrer Betrachtung (l. c.) S. 143 hervorgeht, fasst aber Frl. A. Wolkow die Natur der von ihr dargestellten Körper fälschlich auf. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Sulfosäureamide wurden von ihr „Aciamine" dargestellt, Körper, welche zweifellos als Säureamide aufgefasst werden können, in denen ein an N gebundenes Wasserstoffatom vertreten ist durch einen Sulfosäurerest. Die allgemeine Formel jener Verbindungen wird also nach dieser Betrachtungsweise, wenn man unter R und R' einen beliebigen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest versteht:

$$R.CONH.(SO_2R').$$

Wirkt aber auf einen Körper solcher Constitution Phosphorpentachlorid ein, so wird die Reaction genau so verlaufen, wie das für andere substituirte Säureamide nun als feststehend gelten kann, es wird sich nach der Gleichung:

$$R.CO.NH(SO_2R') + PCl_5 = R.CCl_2.NH(SO_2R') + POCl_3$$

ein Amidchlorid bilden und dies wird dann unter Salzsäureabspaltung in das Imidchlorid $R.CCl = N(SO_2R')$ übergehen — und thatsächlich gelangt A. Wolkow zu einem solchen Resultat: die von ihr beschriebenen Chloride sind nichts als Imidchloride von Säureamiden. Mit dieser Erkenntniss werden aber die theoretischen Betrachtungen vollständig hinfällig, welche l. c. gemacht werden. Die Analogie mit der Bildung der Chloride einbasischer Säuren, welche A. Wolkow durch das Schema

$$R.OH + PCl_5 = RCl + POCl_3 + HCl$$

ausdrücken will, ist thatsächlich nicht vorhanden.

Noch weniger haltbar ist ferner die Ansicht „dass die beschriebenen Chlorüre alle Eigenschaften der normalen Säurechloride besitze und sich mit Wasser nach dem Schema

$$R.Cl + H_2O = HCl + ROH$$

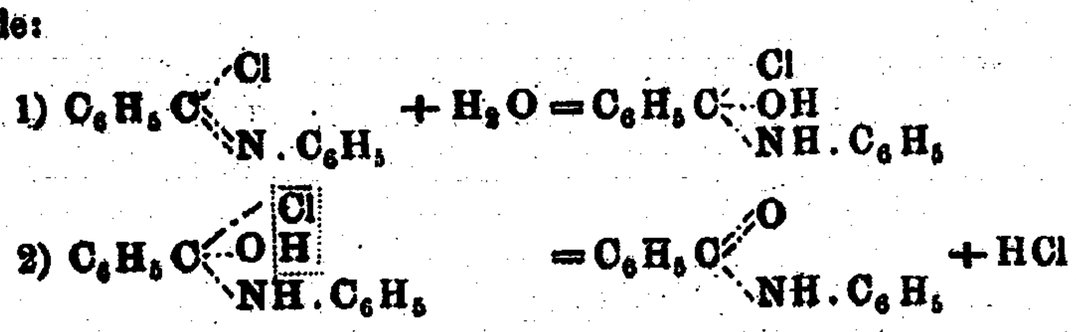
zersetzen.

Wäre das richtig, so müsste z. B. das Benzanilidchlorid sich mit Wasser nach der Gleichung

$$C_6H_5C\begin{cases}Cl\\N.C_6H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_5C\begin{cases}OH\\N.C_6H_5\end{cases} + HCl$$

zerlegen, und da das Zersetzungsprodukt Benzanilid ist, so würde hieraus folgen, dass den Säureamiden (resp. Aciamiden) nicht die allgemein gebräuchliche Formel, sondern die Formel $R.C\begin{cases}OH\\NH\end{cases}$ zukäme — eine Annahme zu der gewiss kein Grund vorhanden ist. Die Frage nun, wie der Umstand erklärt werden muss, dass die Imidchloride mit $H_2O$ wieder Säureamide regeneriren, ist allerdings

bislang nicht ganz leicht zu beantworten. Die den Thatsachen am besten Rechnung tragende Anschauung ist vielleicht die, dass zunächst Wasser addirt, dann HCl abgespalten wird, nach einem Vorgang, der sich für das Benzanilid, als Beispiel, folgendermassen gestalten würde:



---

## 90. O. Wallach und Th. Huth: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide der Sulfosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Wallach.)

Gerhardt[1]) und Fittig[2]) haben zuerst die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfosäureamide und zwar auf Benzolsulfosäureamid studirt. Der von ihnen aufgestellten Meinung, dass bei jener Reaction ein Benzolsulfamidchlorür $C_6H_5SONHCl$ entstehe, trat aber später Wichelhaus[3]) mit der Angabe entgegen, es bilde sich kein derartiger Körper, sondern ein Phosphamid $C_6H_5SO_2NH.PCl_2$. Um für eine der beiden Angaben neue Thatsachen in die Waagschale zu werfen, wurde A. Wolkow[4]) veranlasst, auf die von ihr dargestellten Aciamide u. a. auf Benzoylsulfobenzolamid Phosphorpentachlorid einwirken zu lassen. Für den vorgedachten Zweck konnte das von ihr gewählte Material aber nicht dienlich sein, denn, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, fiel sie bei Anwendung desselben in die Reaction, welche Phosphorpentachlorid mit gewöhnlichen, substituirten Säureamiden geben muss, d. h. an C haftender O wurde von $PCl_5$ angegriffen und somit ist die Frage, ob $PCl_5$ auch in Sulfosäureamiden Sauerstoff gegen Chlor auszutauschen vermag, noch wenig und unsicher beantwortet. Die in den vorstehenden Abhandlungen niedergelegten Untersuchungen machten es uns nun wünschenswerth, den von Wichelhaus dargestellten Körper selbst unter Händen zu haben, da dessen Bildungsweise für die Interpretation der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide überhaupt von grosser Wichtigkeit erscheinen musste.

Wie wir nicht anders erwartet hatten, fanden wir bei Wieder-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 108, S. 220.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, S. 277.
[3]) Diese Ber. II, 502.
[4]) Diese Ber. V, 140.

holung jenes Versuches die exacten Angaben von Wichelhaus, was die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfamid betrifft, vollständig bestätigt. Die Reaction zwischen beiden Körpern beginnt schon bei etwa 100°, ohne dass selbst beim Erhitzen bis 160° nur ein Tropfen flüssiger Produkte übergeht, wohl aber tritt freies Chlor auf. Das Reactionsprodukt erstarrt vollständig zu einer festen, äusserst hygroskopischen Masse; die aus Aether umkrystallisirte Substanz zeigte sehr annähernd den Chlorgehalt, welchen Wichelhaus angiebt.

Trotzdem nun erscheint es uns bedenklich, den Verlauf der Reaction durch die Gleichung

$$C_6H_5SO_2NH_2 + PCl_5 = C_6H_5SO_2NHPCl_2 + HCl + Cl_2$$

auszudrücken, weil wir die Wahrscheinlichkeit, dass $PCl_5$ schon bei 100° ohne weiteres wie $PCl_3$ und freies Chlor wirke, ohne deutlichere Beweise nicht zugeben möchten, und wir stützen unsere Bedenken durch die folgenden Gründe.

Die bei der Reaction fortgehende Menge Chlor wurde quantitativ bestimmt; sie betrug 0.0135 Gr. auf 5 Gr. $PCl_5$, ein Resultat, welches mit dem für das Trichloracetamid erhaltenen (siehe oben) auffallend übereinstimmt. War damit schon das Auftreten des freien Chlors als nicht zur Reaction gehörend sehr wahrscheinlich gemacht, so wurde diese Auffassung dadurch noch befestigt, dass 5 Gr. $PCl_5$ für sich auf 100—110° während eines ungefähr gleichen Zeitraumes erwärmt schon etwa 0.0079 Gr. freies Chlor lieferten. Dazu kommt, dass das ursprüngliche, feste Reactionsprodukt ein so homogenes Aussehen zeigt, dass wir die Anwesenheit grösserer Mengen von Nebenprodukten (und solche müssten durch 1.7 Gr. Cl erzeugt werden) für wenig wahrscheinlich halten. Wir denken aber durch geeignete Versuche ermitteln zu können, ob wirklich Chlorsubstitutionsprodukte entstehen.

Ferner sollte unter der von Wichelhaus gemachten Voraussetzung 1 $Cl_2$ direct auf Benzolsulfosäureamid einwirken. Wir fanden indess, dass Phosphortrichlorid damit bei 100° zwei Tage lang erhitzt gar keine Veränderung hervorbringt, bei Erhöhung der Temperatur auf 160° färbte sich die Masse braun, in der Röhre war beim Oeffnen geringer Druck; das vorhandene, in Benzol fast unlösliche Produkt war aber jedenfalls mit dem Wichelhaus'schen Körper nicht identisch.

Endlich haben wir, auf den Erfahrungen von der äusserst grossen Veränderlichkeit derartiger Körper fussend, das bei der Reaction enthaltene Rohprodukt nicht unkrystallisirt, sondern nur durch schnelles Waschen mit Petroleumäther von den etwa anhaftenden Phosphorverbindungen befreit und dann analysirt: in diesem Fall ergab sich ein um mehrere Procent höherer Chlorgehalt, als die Verbindung $C_6H_5.SO_2NH.PCl_2$ verlangt.

Um mehr Material zu den nöthigen Schlussfolgerungen in Be-

tracht ziehen zu können, haben wir schliesslich Benzolsulfanilid $C_6H_5.SO_2NH.C_6H_5$ dargestellt, mit Phosphorpentachlorid behandelt und constatirt, dass in diesem Fall eine reichliche Menge Phosphortrichlorid als Reactionsprodukt abdestillirt, während ein schwierig krystallisirender Körper im Rückstand bleibt. Diese sehr bemerkenswerthe Thatsache scheint uns auch einen Beleg dafür zu liefern, dass die Reaction zwischen Sulfosäureamiden und Phosphorpentachlorid nicht in so einfacher Weise, wie es die angeführte Gleichung ausdrückt, verläuft.

Weiter sind unsere Versuche nach dieser Richtung noch nicht gediehen und wir werden dieselben auch nicht eher fortsetzen, bis wir uns vergewissert haben, ob Hr. Wichelhaus nicht ähnliche Arbeiten selbst noch aufzunehmen beabsichtigt.

---

## 91. Th. Zincke: Ueber das Reductionsprodukt der Benzoylisophtalsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. März.)

Auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig habe ich in der chemischen Section über Benzylisoxylol:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases},$$

über die daraus durch Oxydation entstehende Benzoylisophtalsäure:

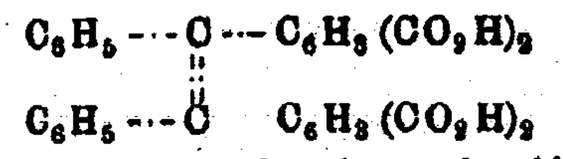
$C_6H_5 - CO - C_6H_3 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$, sowie über das Reductionsprodukt dieser letzteren Säure eine kurze Mittheilung gemacht[1]). Die durch Einwirkung von Wasserstoff (Zink und Salzsäure) aus der Benzoylisophtalsäure erhaltene Säure war nicht, wie ich erwartete, eine Benzhydrylsäure: $C_6H_5 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - C_6H_3 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$, sondern eine einbasische Säure, welche der Formel: $C_{15}H_{10}O_4$ entsprach. Ich habe damals diese Säure für eine Aldehydsäure:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{|}{}}{CO} - C_6H_3 \begin{cases} COH \\ CO_2H \end{cases},$$

entstanden durch Ueberführung der einen $CO_2H$-Gruppe in die Aldehydgruppe, gehalten; mir schien eine derartige Wirkung des Wasserstoffs nicht gerade unwahrscheinlich, nur dass das CO ganz unver-

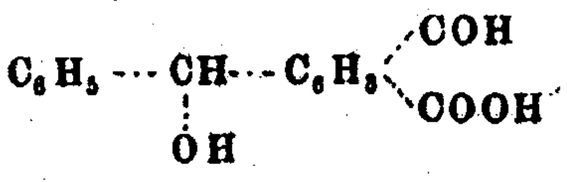
[1]) Diese Ber. V, 799.

ändert bleiben sollte, war schwer zu verstehen. Meinen Ausführungen trat Hr. Carstanjen entgegen, welcher ein directes Herausretssen des Ketonsauerstoffs und die Bildung einer Säure:

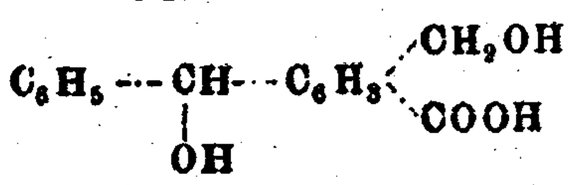


für wahrscheinlicher hielt; abgesehen davon dass bis jetzt eine solche Wirkung des Wasserstoffs mit Sicherheit wohl kaum constatirt werden kann, spricht die erwähnte einbasische Natur der Säure gegen diese Auffassung.

Ich habe mich nun in der Folge bemüht, die von mir vertretene Ansicht experimentell zu begründen; ich habe die Einwirkung des Wasserstoffs weiter fortgesetzt, um die Säuren:

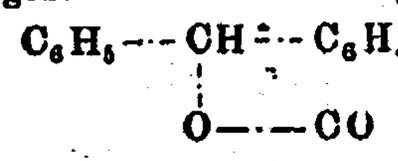


und



darzustellen, habe aber immer ein negatives Resultat erhalten: ich habe dann weiter verschiedene zweibasische Säuren der Einwirkung von Zn und HCl unterworfen, ohne jedoch die Ueberführung von COOH und COH erreichen zu können. Diese erfolglosen Versuche haben mir natürlich die Unrichtigkeit meiner Anschauung gezeigt und sind Veranlassung geworden, dass eine eingehendere Publication meiner Versuche bis jetzt unterblieben ist.

Neuerdings haben nun Reductionsversuche mit der $\beta$-Benzoylbenzoësäure, mit welchen sich Hr. Rotering im hiesigen Laboratorium beschäftigt, ein unerwartetes Licht auf die mehrfach erwähnte Säure geworfen Die $\beta$-Benzoylbenzoësäure nimmt, ähnlich wie die $\alpha$-Säure, 2 At. H auf, aber die entstehende Benzhydrylbenzoësäure ist als solche nicht existenzfähig, sie spaltet im Augenblick ihres Entstehens $H_2O$ ab und geht in ihr inneres Anhydrid:



über. Dieses Anhydrid ist sehr beständig; erst durch längeres Kochen mit kohlensaurem Alkali oder mit Barythydrat kann es in Lösung gebracht werden, die entstehenden Salze scheinen aber nur bei Gegenwart von viel überschüssiger Base in wässriger Lösung beständig zu sein, sie zerfallen ausserordentlich leicht in freie Base und sich abscheidendes Anhydrid.

Es unterliegt nun wohl keinem Zweifel, dass ähnliche Verhältnisse bei der Säure $C_{15}H_{10}O_4$ stattfinden, dass ihr die Formel:

$$C_6H_5 \cdots CH \cdots C_6H_3 \cdots CO_2H$$
$$\qquad\qquad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad$$
$$\qquad\qquad O \cdots CO \qquad\qquad\qquad$$

zukommt, und dass auch hier die Anhydridbindung eine so innige ist, dass die eigentlichen neutralen Salze mit 2 At. R gar nicht oder doch nur unter besonderen Bedingungen existenzfähig sind. Dieser letztere Umstand unterscheidet die erwähnte Säure von der sonst analogen Terebinsäure, welche neben dem Carboxyl ebenfalls die Lactidgruppe enthält, aber ohne Schwierigkeit in Salze mit 2 At. Metall übergeführt werden kann und stellt sie und das Anhydrid der β-Benzoylbenzoësäure mehr den von Fittig und Mielck beobachteten, bromhaltigen Anhydriden der Piperinsäure an die Seite.

Ob der Uebergang der beiden durch Wasserstoffaddition ohne Frage zuerst entstehenden Benzhydrylsäuren in lactidartige Derivate von der Gruppirung der Atome, also von der Stellung der Seitenketten am Benzolrest abhängig ist oder nicht, will ich vorläufig dahin gestellt sein lassen. Es liegt natürlich die Annahme sehr nahe, dass der $H_2O$-Austritt durch eine benachbarte Stellung der Seitenketten bedingt sei, und dass daraus ein neuer Beweis für die Orthostellung der β-Benzoylbenzoësäure hergeleitet werden könne. Für die Benzoylisophtalsäure ergiebt sich dann die Stellung 1, 2, 3 oder wahrscheinlicher 1, 3, 4.

---

## 92. C. Loring Jackson: Ueber Benzylcyanat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Im Verlauf meiner Darstellung organischer Selenverbindungen [1]) habe ich noch die folgenden bereitet.

Benzylselencyanat, $C^7H^7SeCN$, erhält man leicht, wenn Kaliumselencyanat (nach Crookes [2]) bereitet) mit Benzylchlorid behandelt wird. Der Körper krystallisirt in schönen, weissen, prismatischen Nadeln. Es zeigt einen dem des Benzylsulfocyanats ähnlichen, aber weit widrigeren Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 71.5°; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in heissem, und in Aether.

Wenn man diesen Körper in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt, so tritt die Nitrogruppe ein und es entsteht Nitro-

---

[1]) Jackson, diese Ber. VII, S. 1277; VIII, S. 109.
[2]) Crookes, J. Liebigs Ann. Chem. 78, S. 177.

benzylselencyanat $C^7H^6(NO^2)SeCN$. Dieselbe Substanz erhält man auch, wenn man Kaliumselencyanat mit Nitrobenzylchlorid behandelt. Dies ist ganz analog der Beobachtung, die Henry hinsichtlich des Nitrobenzylsulfocyanats gemacht hat[1]). Das Nitrobenzylselencyanat krystallisirt in weissen Nadeln, welche sternartige, kugelige Gruppen bilden. Der Geruch ist nicht so stark wie der der vorigen Verbindung. Schmelzpunkt 122.5°. In kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich, ebenso in Aether, löslich in heissem Alkohol. In Ammoniak löst sie sich, wird aber durch Säuren oder durch Abdampfen unverändert aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Die Zusammensetzung dieser Körper ist durch genaue Analysen festgestellt worden.

---

## 93. H. Limpricht: Ueber vier isomere Bromsulfobenzolsäuren.

(Eingegangen am 12. März.)

In dem vierten Hefte dieser Berichte, S. 252 macht Fittica die interessante Mittheilung, dass eine vierte Nitrobenzoësäure von ihm aufgefunden sei. Dieses veranlasst mich schon jetzt zu veröffentlichen, dass ich die Untersuchung von vier isomeren Bromsulfobenzolsäuren ausführen lasse. Im vorigen Jahrgang dieser Berichte machte ich auf drei Bromsulfobenzolsäuren aufmerksam, die ich aus den drei isomeren Amidosulfobenzolsäuren dargestellt hatte, die vierte, wesentlich von den andern abweichende Säure entsteht bei Behandlung des Brombenzols mit Schwefelsäure; sie liefert wie die drei andern beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Resorcin, was auch schon bekannt war. In einigen Wochen werde ich ausführlicher berichten können.

---

## 94. Peter Griess: Ueber kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. März.)

### I. Ueber eine neue Bildungsweise des Benzglycocyamins.

Zuerst habe ich diese Base durch Einwirkung von Kalilauge auf das Cyanid der Amidobenzoesäure ($C_7H_5(NH_2)O_2, 2CN$) erhalten[2]), gemäss nachstehender Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_7N_3O_2}_{\text{Cyanid der Amidobenzoësäure.}} + H_2O = \underbrace{C_8H_9O_2}_{\text{Benzglycocyamin.}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

---

[1]) Henry, diese Ber. II, S. 637.
[2]) Diese Ber. III, 703.

Sie entsteht auch, wie ich ferner gezeigt habe[1]), durch direkte Vereinigung von Cyanamid und Amidobenzoësäure.

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{CH_2N_2}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C_8H_9N_3O_2}_{\text{Benzglycocyamin.}}$$

Ich habe nunmehr auch noch eine dritte Darstellungsmethode derselben entdeckt. Es gründete sich diese auf die Umsetzung, welche die schon öfters von mir erwähnte, durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entstehende basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$[2]), mit Ammoniak erleidet, und welche sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_3}_{\text{Basische Verbindung.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_8H_9N_3O_2}_{\text{Benzglycocyamin.}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}}$$

Man verfährt dabei einfach auf die Weise, dass man die Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ in starker, kalter Ammoniakflüssigkeit auflöst, und die Lösung dann längere Zeit sich selbst überlässt. Schon nach dem Verlaufe von etwa 12 Stunden beginnen daraus sich Krystalle von Benzglycocyamin abzuscheiden, obwohl zu einer vollständigen Umwandlung ein Zeitraum von mehreren Wochen erforderlich ist. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollständig gereinigt, zeigt das so erhaltene Benzglycocyamin genau dieselbe Eigenschaften wie die nach den beiden ersten Methoden erhaltene Base.

Diese letzte Bildungsweise scheint mir besonders auch insofern von Wichtigkeit zu sein, als sie einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution des Benzglycocyamins abgiebt. Nach Versuchen, welche ich noch nicht veröffentlicht habe, kommt nämlich der basischen Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ die rationelle Formel $C_7H_5.\overset{\overset{\displaystyle CNH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O\cdots C_2H_5}{|}}{N}}H.O_2$ zu. Nimmt man nun an, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf dieselbe die darin enthaltene Gruppe $O\cdots C_2H_5$ in derselben Weise durch $NH_2$ ersetzt wird, wie es bei der Bildung der Säureamide aus den entsprechenden Aethern der Fall ist, so resultirt für das Benzglycocyamin die rationelle Formel $C_7H_5.\overset{\overset{\displaystyle CNH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{N}}H.O_2$.

Man sieht, dass dieselbe genau übereinstimmt mit derjenigen, welche

[1]) Diese Ber. VII, 574.

[2]) Zeitsch. für Chemie. Neue Folge 3, 588, und Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge 4, 296.

Hr. Erlenmeyer für das gewöhnliche Glycocyamin aufgestellt hat[1]), nämlich $C_2H_3.NH.O_2$.

$$\begin{array}{l} \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$$

## II. Ueber zwei isomere Benzkreatine (Methylbenzglycocyamin).

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzglycocyamin einerseits, und von Methylamin auf die basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_4$ andrerseits, habe ich zwei kreatinartige Basen von der Zusammensetzung $C_9H_{11}N_3O_2$ erhalten, deren Bildungsweise und Constitution die folgenden Formeln versinnlichen:

$$\begin{array}{l} C_7H_5.NH.O_2 \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ NH_2 \end{array} + C_2H_3J = \begin{array}{l} C_7H_5.NCH_3.O_2 \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ NH_2 \end{array} + HJ.$$

$$\begin{array}{l} C_7H_5.NH.O_2 \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ C\cdots C_2H_5 \end{array} + \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ H_2 \end{array}\right\}N = \begin{array}{l} C_7H_5.NH.O_2 \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ N(CH_3.H) \end{array} + C_2H_6O.$$

Die erste dieser Basen möchte ich vorläufig als $\alpha$-Benzkreatin, die andere aber als $\beta$-Benzkreatin bezeichnen.

$\alpha$-Benzkreatin $\begin{array}{l} C_7H_5.NCH_3.O_2 \\ \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ NH_2 \end{array} + 1\frac{1}{2}H_2O = C_9H_{11}N_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$

Man erhält es, indem man Benzglycocyamin in ziemlich viel überschüssiger, sehr concentrirter Kalilauge löst, die Lösung nun mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt, darauf soviel Methylalkohol zufügt als erforderlich ist um eine homogene Flüssigkeit zu bilden, und diese dann mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlässt. Wird nun das während dieser Zeit in weissen Krystallen ausgeschiedene $\alpha$-Benzkreatin einigemale aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man es vollständig rein. Es bildet kleine, glänzende, nadelförmige Blättchen, welche schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Selbst von heissem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen und fast gar nicht von Aether. Es hat einen unangenehm bittern Geschmack. Gegen Kalilauge

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 146, 258.

verhält es sich ähnlich wie Benzglycocyamin, jedoch insofern verschieden, dass es darin nur dann löslich ist, wenn dieselbe ziemlich concentrirt ist. Sein Krystallwasser verliert es erst gegen 115° vollständig.

Salzsaures $\alpha$-Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$, $HCl + H_2O$. Es krystallisirt in weissen, rhombischen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem aber sehr leicht löslichen Blättchen.

Platindoppelsalz $(C_9H_{11}N_3O_2, HCl)_2$, $PtCl_4 + 2H_2O$. Es bildet orangerothe, kleine Prismen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind, viel schwerer dagegen in kaltem.

$\beta$-Benzkreatin $C_7H_5 . NH . O_2 = C_9H_{11}N_3O_2$.

$$\begin{array}{c} \dot{C}NH \\ | \\ N(CH_3.H) \end{array}$$

Wie angeführt, wird dasselbe durch Einwirkung von Methylamin auf die basische Verbindung $C_{10}H_{12}N_3O_2$ erhalten, und zwar verfährt man bei seiner Darstellung genau ebenso wie oben beim Benzglycocyamin angegeben wurde. Es krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, entweder in sehr kleinen, spitz-elliptischen, oder in drei- wie auch sechsseitigen Blättchen von glänzend weisser Farbe. Kaltes Wasser und selbst auch kochender Alkohol nehmen es nur schwer auf, und Aether so gut wie gar nicht. Sein Geschmack ist wie derjenige der $\alpha$-Base unangenehm bitter.

Salzsaures $\beta$-Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$, HCl. Aus verdünnter, heisser Salzsäure krystallisirt es in weissen Säulen oder Prismen, die jedoch in der Regel nicht ausgebildet sind. Auch schon in kaltem Wasser ist es leicht löslich, sehr schwer dagegen in kalter Salzsäure.

Platindoppelsalz $(C_9H_{11}N_3O_2, HCl)_2$ $PtCl_4 + 2H_2O$. Bildet gelbe, namentlich in heissem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen oder Prismen.

Was die Umsetzungen der beiden isomeren Benzkreatine anbelangt, so habe ich diese bis jetzt noch nicht eingehender studirt, jedoch habe ich mich bereits überzeugt, dass diese Basen beim Kochen mit concentrirtem Baryytwasser in ähnlicher Weise wie das gewöhnliche Kreatin gespalten werden: das $\alpha$-Benzkreatin in Methylamidobenzoësäure (Benzsarkosin) und Harnstoff, und das $\beta$-Benzkreatin in Amidobenzoësäure und Methylharnstoff, gemäss der folgenden Gleichungen:

$$C_7H_5.NCH_3.O_2 + H_2C = \underbrace{C_7H_5(N.CH_3.H)O_2}_{\text{Methylamidobenzoësäure (Benzsarkosin).}} + \underbrace{COH_4N_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ NH_2 \end{matrix}}_{\alpha\text{-Benzkreatin.}}$$

$$C_7H_5.NH.O_2 + H_2O = \underbrace{C_7H_5(NH_2)O_2}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{CO.(CH_3)H_3N_2}_{\text{Methylharnstoff.}}.$$

$$\underbrace{\begin{matrix} \vdots \\ CNH \\ \vdots \\ N(CH_3.H) \end{matrix}}_{\beta\text{-Benzkreatin.}}$$

Selbstverständlich jedoch erhält man bei diesen Umsetzungen weder den Harnstoff noch auch den Methylharnstoff im unveränderten Zustande, sondern beide werden sofort, unter Aufnahme von Wasser zersetzt, der erstere in 1 Atom Kohlensäure und 2 Atom Ammoniak, und der letztere in je 1 Atom Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin.

Ich führe zum Schluss noch einige Eigenschaften der aus dem $\alpha$-Benzkreatin entstehenden Methylamidobenzoësäure (Benzsarkosin) an. Dieselbe krystallisirt in geschmacklosen, undeutlichen, in der Regel warzenförmig vereinigten Blättchen von röthlich weisser Farbe. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und ziemlich schwer in kaltem. Ihr salzsaures Salz, welches nach der Formel

$$C_7H_5(NCH_3.H)O_2, HCl$$

zusammengesetzt ist, bildet silberglänzende, sechsseitige Blättchen. Versetzt man die wässrige Lösung der letztern mit salpetrigsaurem Kalium, so entsteht sofort ein aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag von Nitrosomethylamidobenzoësäure: $C_7H_5(N.CH_3.NO)O_2$.

---

## 95. T. E. Thorpe: Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen.

(Eingegangen am 12. März.)

### I. Ueber den chemischen Werth des Phosphors.

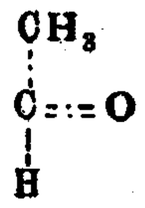
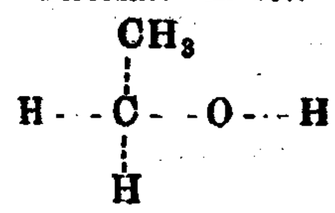
Hermann Kopp wies in seinen klassischen Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen gewisse Regelmässigkeiten und Beziehungen nach, aus welchen hervorgeht, dass in der Mehrzahl der Fälle das specifische Volum eines darin enthaltenen Elementes eine unveränderliche Grösse ist. Zu den Ausnahmen gehören Sauerstoff und Schwefel; jedes dieser Elemente hat zwei verschiedene specifische Volume, welche abhängig sind von der Art, in welcher das Element in einer Verbindung enthalten ist. Wenn der

Sauerstoff sich „innerhalb des Radicales“ befindet, wie im Acetyl, so ist sein specifisches Volum 12.2; befindet er sich dagegen „ausserhalb des Radicales“ wie im Alkohol, so ist es nur 7.8. Ebenso hat der Schwefel innerhalb des Radicals das specifische Volum 28.6, ausserhalb aber nur 22.6.

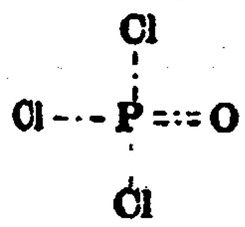
In unsere heutige Ausdrucksweise übersetzt, heisst dieses, dass, wenn der Sauerstoff mit einem Elemente mit seinen zwei Verbindungseinheiten vereinigt ist, er das specifische Volum 12.2 hat, während, wenn er mit einem Elemente nur durch eine Verbindungseinheit verknüpft ist, sein specifisches Volum den kleineren Werth 7.8 hat.

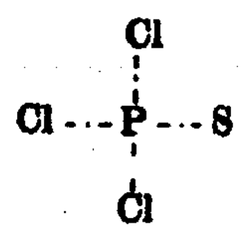
In ähnlicher Weise hat der doppelt gebundene Schwefel das grössere specifische Volum 28.6, der einfach gebundene dagegen das kleinere Volum 22.6.

Für Aldehyd und Alkohol haben wir daher die folgenden Werthe:

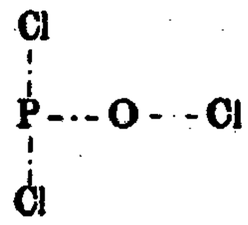
| Aldehyd. | Alkohol. |
|---|---|
| Beobachtetes spec. Vol. = 56.4 | Beobachtet = 62.3 |
| Berechnet = 56.2 | Berechnet = 62.8 |
|  |  |
| Spec. Vol. des Sauerstoffs. | Spec. Vol. des Sauerstoffs. |
| 12.2 | 7.8 |

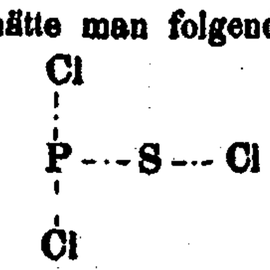
Den Phosphor betrachten einige Chemiker als ein unveränderlich dreiwerthiges Element; andere dagegen nehmen an, derselbe könne dreiwerthig und fünfwerthig sein; dreiwerthig sei er im Trichlorid, fünfwerthig dagegen im Oxychlorid und im Thiochlorid, welche Verbindungen dann die folgende Constitution hätten:





Ist er aber stets dreiwerthig, so hätte man folgende Formeln:





Diese Frage ist einer Entscheidung fähig, wenn man zugiebt, dass die verschiedenen specifischen Volume des Sauerstoffs und Schwefels durch die verschiedene Bindungsweise bedingt sind.

Denn tritt der Phosphor in diesen Verbindungen als fünfwerthiges Element auf, so müssen Sauerstoff und Schwefel das grössere specifi-

sche Volum haben, da sie mit ihren zwei Verbindungseinheiten an den Phosphor gekettet sind; ist der Phosphor aber unveränderlich dreiwerthig, so würden Sauerstoff und Schwefel in diesen Verbindungen mit ihrem kleineren specifischen Volum auftreten.

Diese Betrachtungen haben mich veranlasst, die specifischen Volume von $PCl_3$, $POCl_3$ und $PSCl_3$ zu bestimmen, um daraus die specifischen Volume des Sauerstoffs und Schwefels abzuleiten und so den chemischen Werth des Phosphors zu ermitteln.

Die Methode, welche ich bei dieser Untersuchung anwandte, war wesentlich dieselbe, welcher sich Kopp und Pierre bedient haben. Die Ausdehnung wurde mit genau calibrirten und graduirten Dilatometern ermittelt, und die Temperatur durch controllirte Thermometer bestimmt.

Drei derselben, welche Casella verfertigt hatte, waren mit einer Scala versehen, die von $-9^0$ bis $+160^0$ reichte, und in welchen ein Grad die Länge von 9 Mm. hatte. Drei andere waren von Geissler in Bonn; ihre Scala ging von $-14^0$ bis $170^0$ und jeder Grad war gegen 6 Mm. lang. Dieselben wurden sorgfältig verglichen mit einer Reihe von Normalthermometern, welche im Besitze von Hrn. William Thomson sind.

Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten wurden bei $0^0$ bestimmt und mit Wasser von derselben Temperatur verglichen. Von jeder Verbindung wurden zwei Beobachtungsreihen in zwei Flaschen von verschiedener Grösse ausgeführt und die Gewichte, welche durch die Schwingungsmethode ermittelt wurden, auf den luftleeren Raum berechnet.

Die Siedepunkte wurden corrigirt und auf den Normaldruck von $760^0$ bei $0^0$ reducirt; aber die wirklich beobachteten sind stets aufgeführt.

## I. Phosphoryltrichlorid.

Diese Verbindung stellte ich dar durch Erhitzen des Pentachlorides mit Pentoxyd:

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3.$$

Das Produkt fing bei $107^0$ an zu sieden und die Hauptmenge destillirte bei $107^0.5$ (nicht corrigirt) unter dem Drucke von 755.2 Mm. Da dieser Siedepunkt ungefähr $2.^05$ niedriger ist, als der gewöhnlich für diese Verbindung angenommene, so brachte ich das Oxychlorid zum Erstarren, liess es zum Theil schmelzen, goss den flüssigen Theil ab und wiederholte diese Operation verschiedene Male, um irgend welches Trichlorid, das möglicherweise anwesend sein konnte, zu entfernen. Es stellte sich indessen heraus, dass der Siedepunkt sich nicht geändert hatte und die Verbindung vollständig zwischen $107^0$ und $107.5^0$ destillirte, und zwar die Hauptmenge bei $107.3^0$, unter

dem corrigirten und reducirten Druck von 751 Mm., woraus sich der Siedepunkt zu 107.23° berechnet.

Bei einer zweiten Darstellung bediente ich mich Gerhardt's Methode und erhitzte das Pentachlorid mit crystallisirter Borsäure. Das Produkt kochte bei 107.4° unter einem Drucke von 765° Mm. und hiernach ergiebt sich der corrigirte Siedepunkt zu 107.22°.

Das nach der ersten Methode erhaltene Präparat wurde mit den folgenden Ergebnissen analysirt:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Cl | 69.37 pCt. | 69.39 | 69.36. |

Das specifische Gewicht ist

I. 1.71189
II. 1.71182 Mittel 1.71185 bei 0°.

Die mit dem Dilatometer erhaltenen Resultate führten zu der Formel:

$$V = 1 + 0.001064309\,t + 0.00000112666\,t^2 + 0.000000005299\,t^3.$$

Mit Hülfe derselben wurden die folgenden wahren Volume berechnet:

| °C. | Volume. | Diff. | °C. | Volume. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100000 | — | 70 | 108184 | 1278 |
| 10 | 101076 | 1076 | 80 | 109507 | 1323 |
| 20 | 102178 | 1102 | 90 | 110878 | 1371 |
| 30 | 103309 | 1131 | 100 | 112300 | 1422 |
| 40 | 104471 | 1162 | 110 | 113776 | 1476 |
| 50 | 105669 | 1198 | — | — | — |
| 60 | 106906 | 1237 | 107.°23 | 1.133615 | — |

Hieraus ergiebt sich das specifische Volum des Phosphoroxychlorides = 101.57

H. L. Buff hat schon früher das specifische Gewicht dieser Verbindung bei 10°, 51° und beim Siedepunkt bestimmt[1]). Seine Resultate, denen ich meine aus der obigen Tabelle berechneten zur Vergleichung beifüge, sind:

| | 10° | 51° | Siedepunkt. |
|---|---|---|---|
| Buff | 1.6937 | 1.6494 (1.6194?) | 1.5090 (110°) |
| T. E. T. | 1.6936 | 1.6181 | 1.51008 (107.23°) |

Buff's Zahlen führen zu dem specifischen Volum 101.6.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. IV, 164.

## II. Phosphorthiochlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich Phosphorpentasulfid mit dem Pentoxyd. Corrigirter Siedepunkt 125.00°. Corrigirter und reducirter Druck 760 Mm.

Bestimmung des specifischen Gewichtes:

I. 1.66815
II. 1.66816 Mittel 1.66816 bei 0°.

Die Beobachtungen führten zu der folgenden Formel:

$$V = 1 + 0.00099011\,t + 0.00000090300\,t^2 + 0.000000003825\,t^3.$$

Hieraus berechnet sich foldende Tabelle:

| °C. | Volume. | Diff. | °C. | Volume. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100000 | — | 80 | 108695 | 1191 |
| 10 | 100999 | 999 | 90 | 109922 | 1227 |
| 20 | 102019 | 1020 | 100 | 111187 | 1265 |
| 30 | 103062 | 1043 | 110 | 112493 | 1306 |
| 40 | 104129 | 1067 | 120 | 113842 | 1349 |
| 50 | 105224 | 1095 | 130 | 115238 | 1396 |
| 60 | 106348 | 1124 | — | — | — |
| 70 | 107504 | 1156 | 125.00 | 1.14534 | — |

Hieraus berechnet sich das specifische Volum des Phosphorthiochlorides zu 116.34.

## III. Phosphortrichlorid.

Diese Verbindung erhielt ich durch Erhitzen von gereinigtem, amorphen Phosphor in trockenem Chlor. Das Produkt fing bei 76.°05 an zu sieden, und die Hauptmenge destillirte bei 76.°25 (corr.) unter dem corrigirten und reducirten Druck von 768.2 Mm. Der reducirte Siedepunkt, berechnet mit der Formel, welche Regnault aus den Bestimmungen der Spannkraft der Dämpfe abgeleitet hat, ist 75.°90, und unter der Annahme der Gültigkeit der Dalton'schen Gesetze ergiebt sich derselbe zu 75.°95.

Bestimmung des specifischen Gewichtes:

I. 1.61290
II. 1.61299 Mittel 1.61294 bei 0°.

Die Beobachtung der Ausdehnung ergab die folgende Formel:

$$V = 1 + 0.00113937\,t + 0.00000166807\,t^2 + 0.000000004012\,t^3.$$

Hieraus wurde die folgende Tabelle berechnet:

| °C. | Volume. | Diff. | °C. | Volume. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100000 | — | 50 | 106164 | 1314 |
| 10 | 101156 | 1156 | 60 | 107523 | 1359 |
| 20 | 102349 | 1193 | 70 | 108931 | 1408 |
| 30 | 103579 | 1230 | 80 | 110388 | 1457 |
| 40 | 104850 | 1271 | 75.°90 | 1.09784 | — |

Pierre[1]), welcher früher schon die Ausdehnung dieser Verbindung beobachtet hat, giebt die folgende Formel:

$$V = 1 + 0.001128618932\,t + 0.000000872880045\,t^2 + 0.000000017923565\,t^3.$$

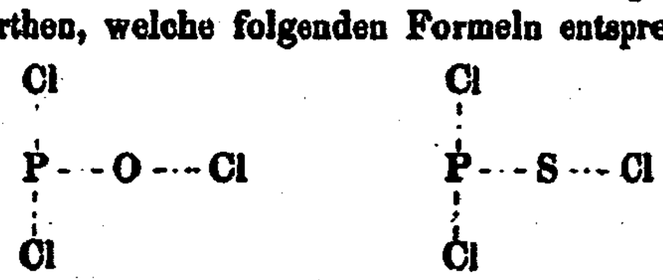
Das specifische Gewicht des Trichlorides ist ebenfalls von Buff bestimmt worden[2]). Die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

| | bei 0° | beim Siedepunkt | spec. Volum. |
|---|---|---|---|
| Buff | 1.61191[3]) | 1.47124[5]) (76°) | 93.62 |
| Pierre | 1.61616[4]) | 1.46601[4]) (78.34°) | 93.90 |
| T. E. T. | 1.61294 | 1.46919 (75.9°). | 93.51 |
| | | Mittel | 93.68. |

Da das Oxychlorid das spec. Vol. 101.57 und das Thiochlorid das spec. Vol. 116.34 hat, so ergeben sich für die spec. Vol. von Sauerstoff und Schwefel in diesen Verbindungen die folgenden Werthe:

$$O = 101.57 - 93.68 = 7.89$$
$$S = 116.34 - 94.68 = 22.66.$$

Diese Werthe sind fast identisch mit denen, welche Kopp für Sauerstoff und Schwefel ausserhalb des Radicales gefunden hat, d. h. mit den Werthen, welche folgenden Formeln entsprechen:




Diese Resultate bieten ein neues Argument dar für die Ansicht, dass diese Verbindungen dreiwerthigen Phosphor enthalten.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] XX, 11. In der Formel ist das dritte Glied irrthümlich 0.0000179 . . . . gedruckt.

[2]) loc. cit.

[3]) Mittel von 1.61258 und 1.61128.

[4]) Mit Wasser von 4° verglichen.

[5]) Mittel aus 1.46859, 1.46881 und 1.47681.

Buff, welcher annimmt, dass die Valenz des Phosphors wechsele, und derselbe im Trichlorid dreiwerthig, im Oxychlorid dagegen fünfwerthig sei, berechnet aus seinen Resultaten, dass das specifische Volum des dreiwerthigen Phosphors 25, des fünfwerthigen dagegen 22 sei, indem er annimmt, in der letzteren Verbindung sei der Sauerstoff innerhalb des Radicals mit dem spec. Vol. 12.2. Adoptirt man diese Ansicht, so berechnet sich aus meinen Versuchen das spec. Vol. des fünfwerthigen Phosphors aus dem Oxychlorid zu:

$$101.57 - 12.2 - (3 \times 22.8) = 20.87,$$

aus dem Trichlorid dagegen zu:

$$116.34 - 28.6 - (3 \times 22.8) = 19.34.$$

Diese Zahlen stimmen nicht besonders überein, und es ist daher jedenfalls viel einfacher mit Wichelhaus anzunehmen, dass in den obigen Verbindungen der Phosphor immer dreiwerthig auftritt; denn man ist so der Nothwendigkeit überhoben, diesem Elemente einen wechselnden chemischen Werth zuzuertheilen.

Auf die Annahme von Buff, dass sich das spec. Volum eines mehrwerthigen Elements vermindere, wenn sein Werth sich vergrössert, werde ich in einer weiteren Mittheilung zurückkommen.

---

## 96. Marjan Orlowsky: Ueber die Einwirkung des Sulfurylhydroxylchlorids auf Alkohole.

(Eingegangen am 13. März.)

Zur Darstellung einer grössern Menge von Schwefelsäureäther liess ich reines Schwefelsäurechlorid, $SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, tropfenweise auf Aethylalkohol wirken.

Die Reaction war äusserst heftig, Salzsäure entwich in Strömen und der Kolben musste forwährend gut gekühlt werden.

Nachdem die Salzsäure durch Erwärmen im Wasserbad verjagt ist, erhält man eine völlig neutrale Flüssigkeit, welche etwas über 100° erhitzt unter Kohleabscheidung zersetzt wird und in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist.

Schon diese wenigen Eigenschaften genügten mir zu zeigen, dass hier eine von dem bis jetzt bekannten Schwefelsäureäther völlig abweichende Verbindung entstanden war, denn sowohl der Aether, welchen Wetherill[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether erhalten hat, sowie das von Baumstark[2]) aus Alkohol und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, S. 117.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, S. 75.

(dem mit Hülfe von Phosphorpentachlorid dargestellten) Hydroxylchlorid der Schwefelsäure erhaltene Produkt, zeigen sich beide unlöslich in Wasser und sind sogar unzersetzt destillirbar. Es war demnach zunächst durch die Analyse festzustellen, ob hier wirklich ein dem Schwefelsäureäther in procentischer Zusammensetzung entsprechender Körper gebildet sei, da man eigentlich die Bildung von Aetherschwefelsäure hätte erwarten sollen.

Da sich die Verbindung in Aether unlöslich zeigte, so wurde eine grössere, auf dem oben angegebenen Wege dargestellte Menge mit Aether geschüttelt, um den überschüssigen Alkohol zu entfernen, und hierauf etwa eine Woche lang über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Die mit der so gereinigten Substanz angestellte Analyse ergab:

$$0.119 \text{ Subst. gab } \begin{cases} 0.136\ CO_2 = 0.3709\ C = 31.16 \text{ pCt. C.} \\ 0.070\ H_2O = 0.7777\ H = 6.53 \text{ pCt. H.} \end{cases}$$

Diese Zahlen stimmen also mit der Formel des Schwefelsäureäthers, $SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, genau überein.

Der völlig reine Aether ist eine neutrale, schwach gelblich gefärbte, geruchlose Flüssigkeit. In Wasser löst er sich unter Bildung von Aetherschwefelsäure, in Alkohol ist er unverändert löslich; Aether und Benzol mischen sich damit, bei grösserm Zusatz dieser Körper fällt die Verbindung unverändert aus.

Die Umsetzung in Aetherschwefelsäure durch Zusatz von Wasser ist momentan; die entstandene Lösung mit kohlensaurem Barium gesättigt, gab nach der Filtration Krystalle, welche mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen, ätherschwefelsauren Barium genau übereinstimmten.

Analyse I 1.530 Gr. Sbst. gab 0.921 $BaSO_4$ = 35.39 pCt. Ba.
- II 2.029 Gr. Sbst. gab 1.221 $BaSO_4$ = 35.47 pCt. Ba.

Die Formel $SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OBa \end{matrix}$ verlangt = 35.40 pCt. Ba.

Dieses Barytsalz mit kohlensaurem Kali umgesetzt lieferte Krystalle, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften dem ätherschwefelsauren Kali entsprechen:

Analyse I 1.509 Gr. Sbst. gab 0.801 Gr. $K_2SO_4$ = 23.79 pCt. K.
- II 1.434 Gr. Sbst. gab 0.751 Gr. $K_2SO_4$ = 23.79 pCt. K.

$SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix}$ verlangt = 23.78 pCt. K.

In gleicher Weise wie den eben besprochenen Aethyläther habe ich den Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther erhalten, auch diese sind völlig neutrale Flüssigkeiten, welche mit Wasser sofort die wahren ätherschwefelsauren Salze geben.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung mit denen, welche der bis jetzt bekannte Schwefelsäureäther Wetherill's zeigt, so kommt man sofort zu der Ueberzeugung, dass hier eine Isomerie vorliegt und zwar in dem Sinne, dass der von mir dargestellte Körper der wahre Aether der Schwefelsäure ist, während die Verbindung Wetherill's wahrscheinlich den Aether der Isaethionsäure darstellt.

Schon die grosse Beständigkeit des Letzteren gegen Wasser, mit welchem er sich erst beim Kochen zersetzt, sowie die Aehnlichkeit des aus der entstandenen Säure gebildeten Barytsalzes mit dem isaethionsauren Baryt, weisen darauf hin, und ausserdem ist es ja eine bekannte Thatsache, dass das bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Wasser entstehende Produkt beim Kochen mit Wasser Isaethionsäure giebt.

Ich werde jedoch nicht unterlassen, diese Isomerie einem genauen Studium zu unterwerfen und die ganze Reihe der Schwefelsäureäther, sowie ihre Derivate darzustellen.

Zunächst will ich nur noch bemerken, dass ich durch Einwirkung des Sulfurylhydroxylchlorids auf Phenol einen Körper erhalten habe, der sich sowohl durch seine Reactionen, als durch die Analyse als der wahre Phenoläther der Schwefelsäure

$$SO_2 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{cases}$$

erwiesen hat.

Diese Verbindung stellt eine dicke, ölige, mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit dar, welche sich mit Wasser sofort zersetzt. Die so erhaltene, saure Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt, giebt nur ein Barytsalz, welches in weissen, dicht verfilzten Nadeln ausfällt.

Analyse I 0.657 Sbst. gab. 0.317 $BaSO_4$ = 28.36 pCt. Ba.
- II 0.470 Sbst. gab. 0.227 $BaSO_4$ = 28.39 pCt. Ba.

Die Formel $SO_2 \begin{matrix} OC_6H_5 \\ OBa \end{matrix}$ verlangt = 28.36 pCt. Ba.

Mit kohlensaurem Kali entsteht daraus ein in prachtvollen, stark glänzenden Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches beim Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat den nicht verkennbaren Geruch von Phenolmercaptan ausstösst.

Es sei hier übrigens gleich bemerkt, dass die analoge Reaction auch bei den Salzen der fetten Reihe mit Erfolg ausgeführt wurde.

Bei Durchsicht der Literatur der Phenolschwefelsäuren habe ich die schöne Arbeit Kekulé's[1]) gefunden, worin derselbe schon den

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 197.

Wetherill'schen Aether als Abkömmling der Isaethionsäure und nicht der Aetherschwefelsäure bezeichnet. Ich freue mich, durch die hier besprochenen Thatsachen einen neuen Beweis hierfür bringen zu können und zugleich die von Kekulé an derselben Stelle ausgesprochene Isomerie unter den Phenolschwefelsäuren durch die Darstellung der wirklichen Phenolschwefelsäure zum Abschluss gebracht zu haben.

Die hier veröffentlichten Thatsachen betrachte ich jedoch nur als vorläufige Notiz und behalte mir vor, die Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorids auf Alkohol und Phenole, sowie die aus den entstehenden Aethern sich ableitenden Produkte einer genauen Bearbeitung zu unterwerfen.

Physik. chem. Laborat. von Prof. Wiedemann.
Leipzig, den 12. März 1875

---

## 97. A. Hilger: Ueber das Vorkommen des Lithiums in den Sedimentärgesteinen.

(Eingegangen am 18. März.)

Nach unseren bis jetzt vorliegenden Beobachtungen beschränkt sich das Vorkommen von Lithium in grösseren Mengen auf einige specielle Mineralspecies, wie Feldspath (Petalit), Glimmer (Lepidolith, Biotit), ferner Triphyllin u. s. w. und selbstverständlich auf jene Gesteine, welche die erwähnten Mineralien als Gemengtheile enthalten, unter welchen die krystallinischen Gesteine unbedingt die erste Stelle einnehmen. So hat nun Bunsen gezeigt, dass alle Pflanzenaschen, welche von Pflanzen stammen, die auf Granit oder seinen Verwitterungsprodukten gewachsen sind, lithiumhaltig sind.

Zur Genüge bekannt ist das Auftreten des Lithiums in Mineralquellen, alkalischen Thermen, alkalischen Säuerlingen und Soolquellen besonders, sowie endlich im Meerwasser.

Ueber das Auftreten von Lithium in den Sedimentärformationen haben wir eine Mittheilung von v. Gorup[1]), der Lithium spectralanalytisch in den Dolomiten des Frankenjuras nachgewiesen hat; ausserdem beobachtete Ritthausen[2]) in einem Mergel und Mergelboden aus Weitzdorf in Ostpreussen einen Lithiumgehalt, der sogar in dem betreffenden Mergel quantitativ bestimmt werden konnte. Ritthausen fand 0.092 Lithion.

In dieser Richtung einen weiteren Beitrag zu liefern, hatte ich Gelegenheit bei einer grösseren Arbeit, welche bezweckt, die einzelnen

---

[1]) Supplementb. 8 v. Liebig's Annalen.
[2]) Journal f. practische Chemie. Bd. 102.

Glieder der Trias der Umgebung von Würzburg nebst den Verwitterungsprodukten und den damit zusammenhängenden Bodenarten einer genauen chemischen Untersuchung zu unterziehen. Das Materiel hierzu verdanke ich der Güte des Herrn Sandberger in Würzburg. Die Untersuchungen der Gesteine, bei welchen mich die Herren A. Matochler und A. Rau unterstützten, constatirten in fast allen Gliedern des unteren und oberen Muschelkalkes bis jetzt das Auftreten von Lithium. Besonders waren es nachstehende Glieder des Muschelkalkes, welche grössere Mengen enthielten, so dass voraussichtlich quantitative Bestimmungen möglich sind:

2 Cycloïdesbänke von verschiedenen Fundorten,
2 Myophorienbänke von verschiedenen Fundorten,
die Bänke von Ceratides Semipartit und die oberen Krinitenbänke. —

Bei der Untersuchung dieser Gesteine wurde auch auf das Vorkommen von Kupfer und Blei Rücksicht genommen wegen des vereinzelten Vorkommens von Bleiglanz und Kupferkies in den Triasablagerungen überhaupt, und es dürfte nicht unerwähnt bleiben, dass in einigen Gesteinen (etwa 50—80 Gramm Substanz) der Nachweis von Kupfer und Blei gelang. Die Prüfung auf Thallium blieb erfolglos. —

Eine weitere, interessante Beobachtung bezüglich der Verbreitung des Lithiums wurde neulich bei Untersuchung einer Thallössbildung gemacht, welche in der letzten Zeit zum Abschlusse kam. Herrn Sandberger verdanke ich ebenfalls das Material, welches aus dem Niddathale in Oberhessen stammt. Die Lössablagerungen dieser Gegend bilden 20—30′ hohe Wände, liegen direct auf Feldspath und Basalt und enthalten ebenfalls Lithium in dem in HCl unlöslichen Theile und zwar in wägbaren Mengen — Ausführliches hierüber wird später nach Vollendung der gesammten Arbeit erfolgen.

Erlangen, im März 1875, Laboratorium f. angewandte Chemie.

---

## 98. M. Nencki: Ueber die Bildung des Indols aus dem Eiweiss.

Die in diesen Berichten enthaltene Abhandlung von W. Kühne über Indol aus dem Eiweiss veranlasst mich schon jetzt vorläufig über meine mit einem meiner Schüler Hrn. Franz Frankiewicz gemeinschaftlich im Laufe dieses Winters angestellten Untersuchungen zu berichten. Es ist uns nämlich gelungen, das Indol in Substanz aus dem Eiweiss darzustellen und sowohl durch Elementaranalysen als auch durch Schmelzpunktbestimmung seine Identität mit dem von Baeyer aus Indigoblau erhaltenen Indol nachzuweisen. Die Darstellung des Indols aus Eiweiss ist ausserdem viel bequemer und weniger kostspielig als aus dem Indigoblau. Das Verfahren ist kurz folgendes: 300 Gr. käuflichen Eiweisses aus Blut werden in einem

dünnwandigen Becherglase von 5 Liter Inhalt mit 4½ Liter Brunnenwasser übergossen und mit einem sorgfältig von Blut und Fett gereinigten und klein geschnittenen Ochsenpankreas (dessen Gewicht in frischem Zustande 300—400 Gr. beträgt) versetzt. Das Ganze wird nun mit einer Glasplatte zugedeckt und im Wasserbade auf 40—45° C. 60—70 Stunden lang ununterbrochen erhalten. Man lässt nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit erkalten, colirt sie durch ein leinenes Tuch, säuert mit Essigsäure an, um das unzersetzte Eiweiss in Lösung zu erhalten und so das Coaguliren und Schäumen des Albumens beim Kochen zu verhüten, und destillirt auf dem Sandbade aus einer tubulirten Retorte auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens ab. Das schwach trübe Destillat wird nach dem Filtriren wasserklar. Die filtrirte, saure Flüssigkeit (die Reaction rührt von der mitübergegangenen Essig- und Valeriansäure her) wird nun mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt. Die klare, abgegossene, ätherische Lösung lässt nach dem Abdestilliren ein röthliches Oel mit dem charakteristischen Indolgeruch zurück. Dieses Oel, mit wenig Wasser versetzt, erstarrt nun nach einiger Zeit krystallinisch und ist aus reinem Wasser umkrystallisirt reines bei 52° C. schmelzendes Indol.

Was den rothen Indolfarbstoff betrifft, so ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, seine Elementarzusammensetzung mit Sicherheit festzustellen. Versetzt man das aus der Verdauungsflüssigkeit erhaltene Destillat mit rother, rauchender Salpetersäure, so scheidet sich, falls man die richtige Menge Salpetersäure zugesetzt hat, der Farbstoff als ein voluminöser, hellrother Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope betrachtet aus einem Haufen haarförmiger, rother Nädelchen besteht; setzt man jedoch eine ungenügende Menge Salpetersäure hinzu, so erhält man einen violetten Niederschlag, und auch die Mutterlauge ist stark violett gefärbt, während sie, falls der Farbstoff roth abgeschieden wurde, nur schwach röthlich gelb gefärbt erscheint. Das in dem Destillate befindliche Indol scheint dann vollständig in den rothen Farbstoff umgewandelt zu sein, welchen Umstand ich auch zur quantitativen Bestimmung des aus dem Eiweiss gebildeten Indols benutzte. Man erhält im Mittel aus mehreren Versuchen 0.3 pCt. rothen Farbstoffes von dem angewendeten Albumen. Dieser rothe Farbstoff wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei nicht Indol frei wird, sondern ein andrer braunrother Farbstoff entsteht, der sich in alkoholischer Kali- oder Natronlösung mit schön grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurrother Farbe löst und aus der letzteren Lösung durch Wasser in rothen Flocken gefällt wird, wie ich dies bereits in meiner ersten Mittheilung bemerkt habe. Der rothe Farbstoff, der in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in mikroskopischen.

violettrothen Nädelchen aus. Am besten lässt er sich noch aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Die Analysen von verschiedenen Präparaten haben mich bis jetzt zu keinen übereinstimmenden Resultaten geführt. Am nächsten stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel des Nitrosoindols, wofür auch das sonstige Verhalten dieses Farbstoffes spricht. So enthielt der aus Essigsäure umkrystallisirte Farbstoff C 64.1, H 4.3, N 16.7 pCt. Die Formel $C_8H_6(NO)N$ verlangt: C 65.7, H 4.1, N 19.1 pCt. Ich hoffe jedoch darüber bald ins Klare zu kommen

Den Entstehungsmodus des Indols aus dem Eiweiss, so wie dessen Beziehung zur Pankreasverdauung will ich erst dann ausführlich besprechen, wenn ich meine Untersuchungen hierüber erschöpfend durchgeführt habe.

Bern, den 12. März 1875.

# Correspondenzen.

## 99. A. Henninger, aus Paris, 10. März 1875.

### Akademie, Sitzung vom 22. Februar.

Herr Pasteur hält, auf die Theorie der Gährungserscheinungen zurückkommend, seine schon lange aufgestellten Ansichten vollkommen aufrecht und widerlegt die Versuche der HHrn. Brefeld und Traube über das Verhalten der Hefe in sauerstofffreien Medien. Hr. Pasteur stellt folgenden Versuch an. Ein Ballon von mehreren Litern Inhalt wird mit zuckerhaltigem Hefenabsud angefüllt und zum Sieden erhitzt, um die gelöste Luft auszutreiben. Der Ballon besitzt zwei Tubulus, von denen der eine an ein kleines Trichterrohr mit Glashahn angeschmolzen ist, während der andere an der Glasbläserlampe röhrenförmig ausgezogen und umgebogen ist, um als Ableitungsröhre für die sich entwickelnden Gase zu dienen. Letztere taucht, während die Flüssigkeit im Ballon kocht, in ein Gefäss, in welchem derselbe zuckerhaltige Hefenabsud zum Kochen erhitzt und während dem darauf folgenden Erkalten des Ballons im Sieden erhalten wird. Nach vollkommenem Erkalten wird die Gasentwickelungsröhre in eine kleine Quecksilberwanne getaucht und der ganze Apparat in einen auf 20—25° erhitzten Raum gestellt. Die Flüssigkeit des Ballons enthält keine Spur Sauerstoff, denn sie bläut nicht im geringsten eine Lösung von mit Natriumhydrosulfit reducirtem Indigocarmin.

Nun bringt man in den kleinen Trichter 3—4 Cubikcentimeter Biermalz oder zuckerhaltigen Hefenabsud und setzt diese Flüssigkeit in Gährung; man verfährt dabei mit der nöthigen Sorgfalt, damit

diese Gährung rein ist, d. h. damit die angewendete Hefe kein fremdes Ferment enthalten kann. Sobald diese kleine Gährung in vollem Gange ist, öffnet man den Hahn und lässt einige Tropfen der Flüssigkeit in den Ballon treten.

Die ausserordentlich geringe Menge Hefe entwickelt sich alsbald, und das Gewicht der nach dem Versuche gebildeten Hefe und die Quantität zersetzten Zuckers hängen nur von dem Volumen der angewendeten gährungsfähigen Flüssigkeit ab. Die Gährung verläuft allerdings langsamer, als bei Zutritt der Luft, aber sie vollendet sich gänzlich. — Aus diesem Versuche schliesst Hr. Pasteur:

1) Die Hefe entwickelt sich bei Abschluss des Sauerstoffs; hierin stimmen Hr. Pasteur und Hr. Traube überein und stehen im Widerspruche mit Hrn. Brefeld.

2) Auch bei Abschluss des Sauerstoffs vollendet sich die Gährung, und das widerspricht den Ergebnissen der Versuche des Hrn. Traube.

Hr. Pasteur erklärt diese widersprechenden Resultate durch die Natur der angewendeten Hefe; lässt man in dem oben beschriebenen Versuche die Gährung in dem kleinen Trichter sich vollenden und öffnet erst dann den Hahn, so entwickelt sich die Hefe kaum; wahrscheinlich hat Hr. Brefeld für seine Versuche zu alte Hefe angewendet. Andererseits, wenn Hr. Traube keine vollständige Gährung bei Sauerstoffabschluss erzielt hat, so liegt der Grund nach Hrn. Pasteur darin, dass dieser Gelehrte wahrscheinlich keine reine Hefe zu seiner Verfügung hatte; in diesem Falle entwickeln sich fremde Fermente, welche die Wirkung der Hefe beeinträchtigen und ihre Entwickelung hemmen.

Die HHrn. H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray haben ein Studium einiger Ruthenium verbindungen begonnen.

Das reine Ruthenium ist ebenso schwer schmelzbar als Iridium und brennt in einer oxydirenden Atmosphäre unter Funkensprühen mit russender Flamme und Verbreitung eines sehr deutlichen Ozongeruchs. Die Verfasser haben das Oxyd Fremy's $Ru\,O^2$ in sehr schönen Krystallen bereitet, und ferner die Perruthensäure $Ru\,O^4$ in grosser Menge durch Behandeln des ruthensauren Kaliums, Natriums oder Baryums mit Chlor dargestellt. Als sie versuchten 150 Grm. dieses Anhydrids, welches sehr schöne, bei 40° schmelzende Krystalle bildet, zu destilliren, fing gegen 108° eine Gasentwickelung an und einige Augenblicke später trat eine fürchterliche Explosion ein, das Laboratorium wurde von einem schwarzen, russartigen Rauche angefüllt und gleichzeitig verbreitete sich ein sehr intensiver Ozongeruch.

Das aus Ruthenoxyd mittelst Wasserstoff erhaltene Ruthenium oxydirt sich leicht, wenn man es in einer Muffel erhitzt; die Temperatur darf dabei nicht zu hoch sein, da in diesem Falle durch Verflüchtigung Verluste eintreten.

Hr. J. B. Schnetzler hat die Einwirkung des Borax auf den Pflanzenorganismus, Thierorganismus, auf die Gährung und Faulung studirt; ich erlaube mir auf die Abhandlung selbst zu verweisen.

Nach Beobachtungen des Hrn. Bobierre lässt sich die Schwefelsäure ganz ruhig und ohne Gefahr destilliren, wenn man eine hinreichende Menge Platin hinzusetzt (12 Grm. auf 320 C. C. Schwefelsäure).

Hr. Giraud hat eine Untersuchung über die Pflanzenschleime begonnen und giebt heute die ersten auf den Tragantgummi bezüglichen Resultate. Dieser enthält mehr als die Hälfte eines in Wasser unlöslichen Pectinkörpers, der vielleicht mit der Pectose von Fremy identisch ist, und welcher durch heisses Wasser oder besser 1procentige heisse Salzsäure in Pectin verwandelt wird. Alkalien führen dieses Pectin, wie das gewöhnliche, in Pectinsäure und Metapectinsäure über; die Pectinsäure und ihr Blei- und Baryumsalz haben dieselbe Zusammensetzung wie die Pectinsäure und ihre Salze aus den Früchten. Der Tragantgummi besitzt folgende Zusammensetzung, auf 100 Theile

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 20 |
| Pectinkörper . . . . | 60 |
| Löslicher Gummi . . | 8—10 |
| Cellulose . . . . . | 3 |
| Stärke . . . . . | 2—3 |
| Mineralstoffe . . . | 3 |
| Stickstoffkörper . . | Spuren. |

Hr. Giraud theilt die Pflanzenschleime im Allgemeinen in drei Gruppen.

1) Tragantgummi, durch das pectinerzeugende Produkt charakterisirt.

2) Die Pflanzenschleime ohne Pectinkörper, welche durch die schwächsten Säuren in den unlöslichen Zustand übergeführt werden, z. B. Quittenschleim. Letzterer enthält ausserdem eine beträchtliche Menge Cellulose (20 pCt. des eingetrockneten Schleims).

3) Pflanzenschleime ohne Pectinkörper, die durch Säuren nicht gefällt, aber dadurch rasch in einen dextrinartigen und einen Zuckerstoff umgewandelt werden.

Hr. L. Cailletet hat den Einfluss des Druckes auf die Verbrennung untersucht und schliesst aus seinen Versuchen, dass die Temperatur mit dem Drucke wächst, ohne dass jedoch die Temperaturzunahme nothwendigerweise sehr bedeutend sei. Die Lichtstärke der Flamme nimmt beträchtlich zu; so brennt Alkohol bei 18—20 Atmosphären mit heller weisser Flamme, wie eine Stearinkerze. Schwefel und Schwefelkohlenstoff brennen ebenfalls mit bedeutend leuchtenderer Flamme als bei dem gewöhnlichen Drucke, ohne dass dabei bedeutende

Mengen Schwefelsäure entständen. Die chemischen Lichtstrahlen einer Flamme nehmen mit dem Druck ebenfalls an Intensität zu.

Hr. Ditte giebt ein neues Verfahren zur Bestimmung der Borsäure an, welches auf der Krystallisation des Calciumboratos $Bo^2 O^3$, $CaO$ in einem geschmolzenen Gemenge von 1 Th. Chlorcalcium und 3 Th. einer Mischung äquivalenter Mengen Chlornatrium und Chlorkalium beruht. Das Calciumborat krystallisirt bei passendem Erhitzen des Tiegels in der Gestalt eines Ringes an der Oberfläche der geschmolzenen Chloride und kann nachher durch kaltes Wasser von den Chloriden getrennt, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und gewogen werden. Die erhaltenen Resultate sind sehr genau Hr. Ditte beschreibt in seiner Abhandlung die Einzelnheiten seines Verfahrens, welches einige Schwierigkeiten in der Ausführung darbietet; eine Hauptbedingung ist, den Boden des Tiegels möglichst hoch, jedoch nicht bis zum Schmelzpunkte des Calciumborats zu erhitzen, dagegen die Oberfläche der geschmolzenen Chloride auf der möglichst niedrigen Temperatur zu erhalten, damit das gelöste Borat nach und nach krystallisiren kann. Das Erhitzen des Tiegels muss mit einer Gebläselampe geschehen, da der Bunsen'sche Brenner eine zu breite Flamme erzeugt. Die genaue Beschreibung des Verfahrens kann hier keinen Platz finden.

In Folge einer Mittheilung des Hrn. Schützenberger über eine Buttersäuregährung durch die Wasserpflanze *Elodea canadensis* hervorgerufen (diese Ber. VIII, 185) hat Hr. Pasteur diesem Gelehrten die Meinung ausgesprochen, dass er deshalb kein Buttersäureferment in der Flüssigkeit gefunden habe, weil dieses Ferment unter den Bedingungen des in Rede stehenden Versuchs seine mineralische und stickstoffhaltige Nahrung nur an der Oberfläche der Pflanze selbst finden könnte und deshalb sich daselbst hauptsächlich festgesetzt habe. Hr. Schützenberger tritt nach den Beobachtungen, die er im Laboratorium des Hrn. Pasteur über diesen Gegenstand hat machen können, der obigen Erklärung Pasteur's bei.

### Akademie, Sitzung vom 1. März 1875.

Hr. Berthelot theilt der Akademie Bestimmungen der Lösungswärme des Natriumbutyrats mit. Dieses Salz enthält $C_4 H_7 NaO_2 + 3 H_2 O$ und verliert bei 110° oder im luftleeren Raume die 3 Mol. Wasser; im letzteren Falle geht jedoch das letzte halbe Molekül viel langsamer weg als die $2\frac{1}{2}$ anderen, so dass man die Existenz eines Salzes $(C_4 H_7 NaO_2)_2 + H_2 O$ annehmen kann, wohin übrigens auch thermochemische Bestimmungen führen.

Das Natriumbutyrat scheint bei seiner Auflösung in Wasser, die ziemlich rasch stattfindet, nicht augenblicklich seinen definitiven Molekularzustand anzunehmen, aber die daraus entspringenden Unregel-

mässigkeiten übersteigen nicht ± 0.25 Cal. Die Lösungswärme variirt auch mit der Verdünnung, da der Zusatz von Wasser zu einer concentrirten Lösung von Wärmeentwicklung begleitet ist. Bei 6° wurden bei dem Auflösen des Salzes in 120 Theilen Wasser folgende Zahlen erhalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4 H_7 Na O_2$ | (bei 110° getrocknet) | entwickelt | + 4.27 Cal. |
| • | (in der Luftleere getr.) | • | + 4.21 - |
| $C_4 H_7 Na O_2 + \frac{1}{2} H_2 O$ | | - | + 3.66 - |
| $C_4 H_7 Na O_2 + 3 H_2 O$ | | - | + 3.44 - |

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass bei Verbindung des ersten halben Moleküls Wasser + 0.58 Cal. entwickelt werden, während der Bindung der übrigen $2\frac{1}{2} H_2 O$ nur + 0.22 Cal. entsprechen.

Rechnet man diese Zahlen aber auf festes Wasser um, so findet man, dass das erste $\frac{1}{2} H_2 O$ bei seiner Vereinigung mit festem Natriumbutyrat — 0.135 Cal. absorbirt, während die übrigen $2\frac{1}{2} H_2 O$ — 3.49 Cal. absorbiren. Die Verbindung von festem Wasser mit festem Natriumbutyrat absorbirt folglich eine bedeutende Menge Wärme oder mit anderen Worten, die Bindung des Krystallwasser unter 0° würde Wärme absorbiren, während über 0° Wärme frei wird. Es ist dies ein interessanter und bei den krystallwasserhaltigen Salzen fast allein stehender Fall, den Hr. Berthelot bis jetzt nur beim Strontiumacetat, und hier in bedeutend weniger ausgesprochener Weise, beobachtet hatte.

Hr. Berthelot knüpft hieran interessante, allgemeine Betrachtungen über die Körper, deren Bildung, je nach der Temperatur, bei der sie statthat, Wärme entbindet oder Wärme absorbirt und zeigt, dass man durch die Wärmetönung die mit der Temperatur sonderbar wechselnde Beständigkeit der allotropischen Modificationen einiger Elemente und das eigenthümliche Verhalten einiger Verbindungen, welche bei höherer Temperatur beständiger sind als bei niederer, also beim Erkalten von einer gewissen Temperatur an Zersetzung erleiden, erklären kann. Ich bedauere, dass diese Betrachtungen keinen kurzen Auszug gestatten.

Hr. A. Ditte behandelt heute in Fortsetzung seiner Arbeit über die quantitative Bestimmung der Borsäure die Fälle, wo Borsäure sich neben Erd- oder schweren Metallen in Lösung befindet. Er eliminirt dieselben nach den bekannten Methoden, nur vermeidet er Reagentien einzuführen, welche mit dem Chlorcalcium unlösliche Verbindungen erzeugen können. Hat man im Lauf der Analyse Alkalicarbonate angewendet, so muss man dieselben durch Salzsäure zersetzen und durch gelindes Erhitzen die Kohlensäure austreiben; sodann setzt man Ammoniak und Chlorcalcium zu, dampft die Masse im Platintiegel ab und schmilzt unter Zusatz von dem Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium, wie oben angegeben.

Zur Trennung der Borsäure und Kieselsäure scheidet Hr. Ditte beide auf passende Weise von allen Metallen, ausser den Alkalien, fällt mit Chlorcalium und Ammoniak und verfährt wie oben; er erhält so ein Gemenge von Calciumborat und geschmolzenem Calciumsilicat, welches er wägt und indem er Kieselsäure und Kalk ermittelt, ergiebt sich die Borsäuremenge aus der Differenz. Natürlich bleibt die Kieselsäure des Minerals theilweise bei den fremden Metallen, da es ja nur obenauf ankommt, die Borsäure vollständig in Lösung überzuführen. Zur Trennung von Borsäure und Fluor verfährt Hr. Ditte ähnlich und erhält nach dem Schmelzen mit der Chloridmischung ein Gemenge von Fluorcalcium und Calciumborat, aus dem er das letztere Salz durch eine concentrirte und heisse Lösung von Ammoniumnitrat auszieht. Ich habe mir erlaubt die Einzelnheiten der verschiedenen Methoden zu übergehen und nur das Princip angegeben, da es nicht möglich ist ein quantitatives Bestimmungsverfahren kurz zu beschreiben; die kleinsten Details haben ihre Wichtigkeit.

Hr. Lescoeur hat Versuche über die Einwirkung der Essigsäure auf Formiate ausgeführt und zieht daraus folgende Schlüsse. Die Essigsäure vermag die Ameisensäure aus ihren Salzen häufig in bedeutender Menge schon in der Kälte zu verdrängen. Die in Freiheit gesetzte Menge Ameisensäure wächst mit dem Ueberschusse der Essigsäure. Die Gegenwart von Wasser beeinflusst das Phänomen nicht in merklicher Weise.

Hr. W. Louguinin theilt der Akademie eine Reihe sehr zahlreicher und mit der grössten Sorgfalt ausgeführter Versuche über die Bildungswärme der Kaliumsalze einiger Säuren der Fettsäurereihe mit. Es geht hieraus hervor, dass die Bildungswärme der Kaliumsalze wächst, wenn man in der Reihe der homologen Säuren aufsteigt.

| | | |
|---|---|---|
| 1 Mol. Buttersäure entwickelt . . . . . | + 14.3 | Cal. |
| - Isobuttersäure - . . . . . | + 14.3 | - |
| - Valeriansäure aus Baldrian entwickelt | + 14.4 | - |
| - Valeriansäure aus Amylalkohol . | + 14.6 | - |

während nach Hrn. Berthelots Bestimmungen

| | | |
|---|---|---|
| Ameisensäure entwickelt | + 13.3 | Cal. |
| Essigsäure | + 13.4 | - |

Die beiden isomeren Buttersäuren besitzen ungefähr dieselbe Neutralisationswärme und auch dieselbe Lösungstönung (+ 0.48 Buttersäure, + 0.58 Isobuttersäure).

Die Valeriansäure aus Baldrian entwickelt bei ihrer Lösung in Wasser + 0.99 Cal. und die Säure aus Amylalkohol + 0.67.

Trimethylessigsäure entwickelt bei ihrer Verbindung mit Kali + 13.9 Cal., also weniger als die isomere Valeriansäure.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. März.

Hr. Bourgoin macht der Gesellschaft eine Mittheilung über gebromtes Acetylenbromid und Hr. Lescoeur über die Verdrängung der Ameisensäure durch Essigsäure (siehe oben); Hr. Berthelot hält einen längeren Vortrag, in dem er die Resultate seiner Bestimmungen der Wärmeconstanten der Fettsäuren und die Folgerungen, welche man daraus ziehen kann, auseinanderlegte. Ich habe schon Gelegenheit gehabt in früheren Correspondenzen (siehe auch oben) diese Untersuchungen zu erwähnen. Hr. Ch. Friedel beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Eisenoxyd und Titansäure. Das Gemenge wird in einem Schiffchen in einer Glasröhre erhitzt und eine Mischung von Chlorgas und Salzsäure darüber geleitet. Das Eisen verflüchtigt sich in der Form von Eisenchlorid und condensirt sich theilweise in den kälteren Theilen des Rohres, theilweise in einem vorgelegten Kugelapparat, und die letzten Spuren in einer langen, angefügten Glasröhre. Nach 2—3 Stunden ist alles Eisen verflüchtigt und in dem Schiffchen findet man weisse Titansäure. Bei genauen Versuchen muss das verpflüchtigte Eisenchlorid mit Ammoniak ausgefällt und von neuem mit Chlor und Salzsäure behandelt werden, da es gewöhnlich etwas Titansäure mit fortführt.

Man kann auch das Gemenge von Eisenoxyd und Titansäure zuerst durch feuchtes Wasserstoffgas reduciren (trocknes Gas würde die Titansäure theilweise in niedrigere Oxydationsstufen überführen), und es sodann im Chlorstrom erhitzen.

Bei diesen Versuchen nimmt sonderbarer Weise das Schiffchen um einige Milligramme an Gewicht zu und verliert diesen Ueberschuss wieder beim Glühen von der Luft.

Lässt man Titanchlorid über zur Hellrothgluth erhitztes Eisenoxyd streichen, so verpflüchtigt sich das Eisen vollständig und es bleibt ein Rückstand von Titansäure Titansäure verpflüchtigt sich vollkommen, wenn man sie bei Weissgluth in einem Chlorstrome erhitzt; es wird freier Sauerstoff und Titanchlorid gebildet.

---

## 100. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 176. Heft 1.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium des Prof. F. Beilstein in St. Petersburg.

7. Hemilian, W. Ueber Sulfobuttersäuren. S. 1.
8. Tawildarow, N. Ueber die Bromderivate des Aethans. S. 19.
9. Beilstein, F., und Kurbatow, Ap. Ueber den Zusammenhang substituirter Benzole und Phenole. S. 27.

## II. Comptes rendus.

(No. 7, 8, 9.)



## III. Bulletin de la société chimique de Paris.

(t. XXIII, No. 5.)

## IV. Annales de Chimie et de Physique

(Ser. V, Tom. III, Dec. 1874.)



(Sér. V, T. IV, Janvier 1875.)



## V. Annales des mines.

(T. VI, 5e livr., Dec. 1874.)

## Berichtigungen:

No. 3. Seite 159, Zeile 18 v. o. lies: „Ferrihydroxyd" statt: „Ferrohydroxyd."
- - 160, - 1 v. u. lies: „$C_{15}H_{14}K_2O_6$" statt: „$C_{15}H_{14}K_2O_5$."
- - 161, - 16 v. o. lies: „82.09 pCt." statt: „19.88 pCt."
- - 161, - 17 v. o. lies: „82.80 pCt." statt: „19.80 pCt."
- - 161, - 17 v. o. lies: „$C_{15}H_{14}BaO_6$" statt: „$B_{15}H_{14}BaO_6$."
No. 4. - 212, - 23—24 v. u. lies: „Brucin's in Strychnin" statt: „Strychnins in Brucin."
- - 212, - 18 v. u. lies: „$H_2O$" statt: „$2H_2O$".

Jahrgang VII.

Seite 259, Zeile 18 v. u. lies: „M. M. Pattison Muir" statt: „M. M. P. Muir."
- 827, 1 v. o. lies: - - - statt: - - -
- 1826, - 15 v. u. lies: - - - statt: - - -
- 1854, - 7 v. u. lies: - - - statt: - - -
- 1872, - 19 v. u. lies: - - - statt: - - -
- 1808, - 18 v. o. lies: „W. Carleton-Williams" statt: „Wm. Carleton."

---

Nächste Sitzung: Montag, 22. März.

## Sitzung vom 22. März 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. Beringer, Vorstandsmitglied.**

---

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wurden gewählt als auswärtige Mitglieder die Herren:

Dr. G. Garnelutti in Giessen.

Georg Warncke, Assist. am technol. Institut
C. E. Wolff, Assistent am chem. Laboratorium
Leonh. Limpach, Apotheker - -
Wm. Homann, stud. chem. - -
Georg Schanz, stud. chem. - -
} in Würzburg,

L. Belli, Laboratorium des Polytechnicums zu München,

E. Cleminshaw, Belvidere, London S. E.,

Dr. A. Steiner, Unterneckargasse 82, Heidelberg,

Eugen Esslinger, Chemiker, Bleicherweg, Zürich,

A. Archer, Techniker, Laboratorium von Prof. Pohl in Wien,

Georg Vortmann, Chemiker der Fabrik chemischer Produkte in Hrastnigg, Südbahn, Steiermark,

Alb. Münzig, Fabrikbesitzer in Heilbronn,

U. Grubenmann, Professor der Cantonschule in Frauenfeld, Canton Thurgau, Schweiz,

Constantin Councler,
Felix Allihn,
} Laboratorium des Hrn. Prof. Wiedemann in Leipzig,

Roman Wekker, Zuckerfabrikdirector in Koszowata, Gouvernement Kiew, Russland,

Siegfried Stein, Kaufmann, Clemensstr. 4,
Ferd. Rotering, stud. chem., Chem. Institut,
P. Hunaeus, stud. chem., Chem. Institut,
} in Bonn.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

v. Gorup-Besanez: Lehrbuch der physiologischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1874 u. 1875.

Arcangelo Scacchi: *Sulle forme cristalline di alcuni composti di Toluene.* Napoli 1870. (Von Hrn. Prof. Körner.)

W. Körner: *Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche.* Palermo 1869. (Vom Verf.)
W. Körner: *Studj sull' isomeria delle così dette sostanze aromatiche a 6 atomi di carbonio.* (Vom Verf.)
Elwyn Waller: *Report on Disinfection and Disinfectants.* Cambridge, U. S. A., 1874. (Vom Verf.)
C. Matthias: Ueber Derivate der Phosphenylsäure. Inaug.-Dissert. Zürich 1875. (Von Hrn. Loth. Meyer.)
C. Forst: Beiträge zur Kenntniss der Hydrobenzoïne. Inaug.-Dissert. Bonn 1874. (Vom Verf.)
*Annali dei Regii Istituti tecnico e nautico di Livorno.* Anno 1871/72; anno 1872/73.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. Bd. VII, No 1, 2.
Chemisches Centralblatt. No. 10, 11.
Deutsche Industriezeitung. No. 10, 11.
Journal für praktische Chemie. Bd. 10, Heft 10.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 3.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 3 (März).
*Archives des sciences phys. et nat. Génève.* No. 200 (*Février*).
*Archives néerlandaises t. IX, livrais* 4, 5.
*Maandblad voor Naturwetenschappen.* No. 4.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 6.
*Revue scientifique.* No. 37, 38.
*Moniteur scientifique Quesneville. Mars.*
*Gazzetta chimica italiana.* Anno V (1875). *Fasc.* 1 e 2.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 215. No. 3.
*Comptes rendus.* No. 10.

# Mittheilungen.

## 101. H. Limpricht: Ueber Löslichkeitsbestimmungen.

(Eingegangen am 17. März; vorgetrag in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Bestimmung der Löslichkeit ist in vielen Fällen sehr geeignet über die Identität oder Verschiedenheit namentlich isomerer Verbindungen sich ein Urtheil zu bilden. Bei den Salzen z. B., bei welchen Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind, bei welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, dass sie mit Leichtigkeit sicher erkannt werden kann, und bei welchen auch der Krystallwassergehalt ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung ihrer Löslichkeit ein nicht genug zu schätzendes Criterium. Aber wenn die Resultate genau sein sollen, muss die Löslichkeit in andrer Weise bestimmt werden, als es bisher in der Regel geschehen ist. Es genügt nicht eine Lösung nur einige Tage bei constanter Temperatur stehen zu lassen und dann in einem gemessenen Volumen den Gehalt an Gelöstem festzustellen. Wie ich unten an einigen Beispielen zeigen werde krystallisirt nach Wochen noch immer von der Substanz heraus und ich gelangte sehr oft deshalb nicht zu einem befrie-

digenden Schluss des Versuches, weil die Flüssigkeit eher verbraucht war, als die beiden letzten Bestimmungen übereinstimmende Zahlen lieferten.

Die Versuche wurden so abgeführt, dass eine warm gesättigte Lösung (einige 100 CC.) des Salzes in einer verschlossenen Digerirflasche in den Keller gestellt wurde, in welchem die Temperatur wenig schwankte. Nach Verlauf von 5—8 Tagen wurden 25 CC. heraus genommen, dabei die Temperatur des Kellers notirt und der Gehalt an gelöster Substanz entweder durch Fällung, wenn dieses genau und leicht sich ausführen liess, wie bei Barium- oder Bleisalzen, oder auch durch Verdampfen in einem kleinen, tarirten Becherglase bestimmt.

Nitrosulfobenzolsaures Barium, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 CC. Lösung nach | 5 täg. Stehen bei | 8° | enth. | 5.084 | Gr. trock. | Salz |
| - - - - | 10 - - - | 6°.5 | - | 4.840 | - - | - |
| - - - - | 17 - - - | 7° | - | 4.700 | - - | - |
| - - - - | 26 - - - | 6° | - | 4.616 | - - | - |

Bromsulfobenzolsaures Barium, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 CC. Lösung nach | 5 täg. Stehen bei | 6° | enth. | 5.764 | Gr. trock. | Salz |
| - - - - | 9 - - - | 7° | - | 4.600 | - - | - |
| - - - - | 13 - - - | 8° | - | 3.600 | - - | - |
| - - - - | 16 - - - | 8° | - | 3.376 | - - | - |
| - - - - | 21 - - - | 6°.5 | - | 3.164 | - - | - |
| - - - - | 28 - - - | 7° | - | 3.117 | - - | - |

Bromsulfobenzolsaures Blei, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 CC. Lösung nach | 6 täg. Stehen bei | 7° | enth. | 6.23 | Gr. trock. | Salz |
| - - - - | 12 - - - | 7° | - | 5.852 | - - | - |
| - - - - | 19 - - - | 7° | - | 5.464 | - - | - |

Ich könnte die Zahl der Beispiele verzehnfachen, die mitgetheilten genügen jedoch vollkommen um die Wichtigkeit des oben aufgestellten Satzes zu beweisen, dass nämlich der Gehalt einer Lösung an gelöster Substanz sehr oft nach Wochen noch nicht constant geworden ist.

Greifswald, den 16. März 1875.

## 102. C. Geslich: Ueber Bromsulfobenzolsäure.

(Eingegangen am 18. März; vorgetrag. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den im hiesigen Laboratorium dargestellten, isomeren Bromsulfobenzolsäuren habe ich eine — die schon früher von Couper[1]), Garrick[2]), Hübner und Alsberg[3]), Wöls[4]) u. A. beobachtete, beim Auflösen des Brombenzols in rauchender Schwefelsäure entstehende — einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Ich werde sie zur Unterscheidung von den andern δ-Bromsulfobenzolsäure nennen.

Auf ihre Darstellung brauche ich hier nicht einzugehen, da ich sie genau ebenso wie jene Chemiker durch Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure erhielt. Um aber zu entscheiden, ob bei dieser Operation nicht isomere Säuren sich bilden, wurde das Bariumsalz in 8 Fractionen krystallisirt und die Löslichkeit derselben bestimmt. Sie war bei allen die gleiche.

100 CC. Lösung bei 12° enthalten 2.7 Gr. des trockenen Salzes. Und da auch in der Krystallform kein Unterschied wahrzunehmen war, so folgt daraus, dass ich mit einer einheitlichen Säure zu thun hatte.

Die von mir untersuchten Salze sind:

Ammoniumsalz, $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3NH_4\end{cases}$ Grosse, wasserhelle Säulen.

Kaliumsalz, $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3K\end{cases}$ Feine, weisse Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3\end{cases}\right]_2Ba$. Grosse, glänzende Blätter.

Calciumsalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3\end{cases}\right]_2Ca, 2H_2O$. Warzenförmig gruppirte Krystalle.

Bleisalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_3\end{cases}\right]_2Pb, 2H_2O$. Warzenf. gruppirte Blättchen.

Das Chlorür, $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_2Cl\end{cases}$ krystallisirt aus Aether in grossen, durchsichtigen, dem Axinit ähnlichen Krystallen. Schmelzp. 75°.

Das Amid, $C_6H_4\begin{cases}Br\\SO_2NH_2\end{cases}$, krystallisirt in Nadeln, die bei 160—161° schmelzen.

Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Resorcin.

---

Nitrobromsulfobenzolsäure. Das bromsulfobenzolsaure Barium wird in concentrirte Salpetersäure (1.5) eingetragen, und die vom

[1]) Annalen der Chemie 104, 266.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1869, 549.
[3]) Annalen der Chemie, 156, 329.
[4]) ibid. 168, 88.

salpetersauren Barium getrennte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Aus dem Rückstand wird das Bariumsalz und aus diesem die übrigen Salze dargestellt.

**Ammoniumsalz**, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_3NH_4\end{cases}$ Schöne, gelbe Blättchen, die sich bei 180° zersetzen.

**Kaliumsalz**, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_3K\end{cases}$ Schwer lösliche, gelbe Blättchen.

**Bariumsalz**, $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_3\end{cases}\right]_2Ba,\ 1\tfrac{1}{2}H_2O$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

**Calciumsalz**, $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_3\end{cases}\right]_2Ca,\ 2\tfrac{1}{2}H_2O$. Fast weisse, feine Nadeln.

**Bleisalz**, $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_3\end{cases}\right]_2Pb,\ 2H_2O$. Gelbe, warzenförmig gruppirte Nadeln.

Das **Chlorür**, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_2Cl\end{cases}$, war aus Aether nicht in vollkommen reinen Krystallen zu erhalten, daher der Schmelzpunkt, 55°, nur annähernd richtig ist.

Das **Amid**, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br\\SO_2NH_2\end{cases}$, krystallisirt in hellgelben, glimmerartig glänzenden Blättchen, die bei 177° schmelzen.

---

**Amidobromsulfobenzolsäure**, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\Br\\SO_3H\end{cases}$ Das Ammoniumsalz der vorhergehenden Säure wird mit Schwefelammonium reducirt. — Weisse, feinkörnige Krystalle.

Das **Barium- und Bleisalz** sind in Wasser äusserst schwer lösliche, unkrystallinische Pulver.

Beim Erhitzen der Amidobromsulfobenzolsäure mit Jodwasserstoffsäure auf 120–130° wird das Br durch H ersetzt und es entsteht eine in feinen Nadeln krystallisirende

**α-Amidosulfobenzolsäure**, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$, welche identisch ist mit der schon früher durch Reduction der Nitrosulfobenzolsäure gewonnenen Verbindung. Da ihre Beschreibung Gegenstand eines in einigen Tagen folgenden Berichtes sein wird, unterlasse ich es, hier näher auf sie einzugehen.

---

**Nitroamidosulfobenzolsäure.** Die Nitrobromsulfobenzolsäure wird mit weingeistigem Ammoniak auf 180° erhitzt, das Ammoniak

verdunstet und der Rückstand mit Bariumhydrat gekocht. Das Bariumsalz dient zur Darstellung der übrigen Salze.

Ammoniumsalz, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_3NH_4\end{cases}$. Kleine, gelb gefärbte Krystalle.

Kaliumsalz, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_3K\end{cases}, H_2O$. Kleine, gelb gefärbte Krystalle.

Bariumsalz, $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_3\end{cases}\right]_2 Ba, 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Blättchen.

Bleisalz, $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_3\end{cases}\right]_2 Pb, 2H_2O$. Büschelförmig gruppirte, breite, gelbe Nadeln.

Das Chlorür, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_2Cl\end{cases}$, krystallisirt aus Aether in grossen, rhombischen Tafeln, die bei 59—60° (annähernd) schmelzen.

Das Amid, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\SO_2NH_2\end{cases}$, bildet fast weisse Nadeln, die bei 155—156° schmelzen.

Die in Alkohol suspendirte Nitroamidosulfobenzolsäure wird beim Einleiten salpetriger Säure in die Diazoverbindung (mikroskopische Tafeln) verwandelt, welche mit absolutem Alkohol zersetzt liefert

α-Nitrosulfobenzolsäure. Dieses ist die schon von andern Chemikern beschriebene Säure.

Ammoniumsalz, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SO_3NH_4\end{cases}$. Feine, gelbe Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SO_3K\end{cases}$. Gelbe Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SO_3\end{cases}\right]_2 Ba, H_2O$. Meist warzenförmig gruppirte, gelbe Nadeln.

Das Chlorür, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SO_2Cl\end{cases}$, krystallisirt aus Aether in grossen, durchsichtigen Prismen, die bei 61° schmelzen.

Das Amid, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\SO_2NH_2\end{cases}$, bildet feine, weisse Nadeln, die bei 160—161° schmelzen.

Diese α-Nitrosulfobenzolsäure giebt bei der Reduction mit Schwefelammonium — wie vorher zu sehen war — dieselbe α-Amidosulfobenzolsäure, welche aus der Nitrobromsulfobenzolsäure nach Ersetzung der Gruppe $NO_2$ durch $NH_2$ und Substitution des Br durch H sich gebildet hatte.

Greifswald, 17. März 1875.

## 103. J. H. van't Hoff: Bemerkung zur Arbeit des Hrn. Petrieff über die Dibrommalonsäure.

(Eingegangen am 18. März; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Herr Petrieff spricht in dieser Arbeit über folgende Beobachtungen bei der Einwirkung von Brom auf Malonsäure (Diese Berichte VII, 400):

„Es ist dabei eine Ausscheidung eines farblosen Gases in recht grosser Menge zu bemerken, während sich nach dem Verschwinden des Broms ein schweres, neutrales Oel absetzt",

und etwas später:

„Die ausgetrocknete Bibrommalonsäure hält zwischen den Krystallen eine klebrige Substanz zurück."

Wenn ich neben diese Beobachtungen meine Resultate über die Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure stelle (Diese Berichte VII, 1382 und 1471), und dazu eine gewisse, chemische Uebereinstimmung dieser Säure mit der Malonsäure in Betracht ziehe, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass, wo ich als Einwirkungsprodukte bei der Cyanessigsäure

Kohlensäure, Bibromacetonitril ($CN.CBr_2H$) und Bromoform erhielt, die Produkte bei der Malonsäure unter ähnlichen Umständen

Kohlensäure, Bibromessigsäure ($CO_2H.CBr_2H$) und Bromoform sein werden.

Ersteres ist wahrscheinlich das „farblose Gas", das Zweite die „klebrige Substanz" und das Dritte das „schwere, neutrale Oel" des Hrn. Petrieff.

---

## 104. Paul Jannasch: Ueber ein neues, mit dem Durol isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol (β-Tetramethylbenzol).

(Eingegangen am 18. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versuche, vom Mesitylen aus zu einem Tetramethylbenzol zu gelangen, sind schon von Fittig wiederholt unternommen worden, ohne zu dem erwünschten Ziele zu führen. Die glücklichen Resultate, welche mir die Zersetzung von krystallisirtem Bibromxylol [1]) und von flüssigem Bibromtoluol [2]) mit Jodmethyl und Natrium, nach anhaltendem Kochen des Gemisches am aufrechten Kühler im Wasserbade, gewährte, bewog mich, noch einmal eine Methylirung des Monobrommesitylens unter ähnlichen Versuchsbedingungen auszuführen. Ich verfuhr hierbei, wie im Folgenden beschrieben.

---

[1]) Diese Ber. VII, 692.

[2]) Vgl. Ueber Trimethylbenzol Ann. Chem. Pharm. Bd. 176.

75 Grm. Monobrommesitylen wurden in 3 Antheilen zu 25 Grm. mit je 40 Grm. Jodmethyl und 14 Grm. Natrium in Benzollösung am aufrechten Kühler im Paraffinbade erhitzt. Ich steigerte, da bei 100 und 120° keine Einwirkung ersichtlich war, die Temperatur allmälig bis 150° und darüber, indem ich schliesslich noch die Vorsicht gebrauchte, das Kühlrohr vermittelst einer damit luftdicht verbundenen, entsprechend langen Glasröhre unter Quecksilberverschluss zu legen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen kann man bemerken, wie nach Verlauf von etwa 2 Stunden das Natrium die ersten Spuren der eintretenden Reaction zeigt, welche sich nun in einem Zeitraum von 1—2 Stunden vollständig vollendet. Durch sorgfältiges Fractioniren des gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches erhielt ich neben regenerirtem Mesitylen etwa 10 Grm. flüssigen Kohlenwasserstoff von schwachem, angenehm aromatischen Geruch, welcher constant bei 192—194° siedete, Natrium völlig blank liess und in Kältemischungen nicht erstarrte. Ein Theil des Kohlenwasserstoffs wurde mit einem Ueberschuss von Brom behandelt. Man muss hierbei recht vorsichtig verfahren, da die Einwirkung des Broms eine ungewöhnlich energische ist, der Art, dass jeder zu dem Kohlenwasserstoff fliessende Tropfen lebhaftes Zischen und Umherspritzen der Flüssigkeit verursacht.

Das erhaltene Produkt war schwer löslich in kaltem, viel leichter in siedendem Alkohol, von welchem 500 CC ziemlich rasch 3 Grm. trockner Bromverbindung völlig lösten. Tribrommesitylen ist auch in kochendem Alkohol bei Weitem schwerer löslich.

Die Bromverbindung krystallisirte aus ihrer alkoholischen Lösung in prachtvoll glänzenden Nadeln. Da bei dreimaliger Umkrystallisation ihr Schmelzpunkt constant bei 199° beobachtet wurde, so unternahm ich eine Brombestimmung derselben.

0.2426 Grm. gaben 0.3148 AgBr entspr. 0.1339 Br.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_3$. |
|---|---|
| 55.19 pCt. Br. | 54.78 pCt. |

Allen hier mitgetheilten Angaben zufolge unterliegt es wohl kaum einem Zweifel, dass durch Behandlung von Monobrommesitylen, Jodmethyl und Natrium unter den eben beschriebenen Bedingungen ein mit dem Durol isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol (β-Tetramethylbenzol) entsteht. Die Derivate desselben gedenke ich einem eingehenderen Studium zu unterziehen.

Göttingen, März 1875.

## 105. W. Lossen: Notiz über die reducirende Wirkung des Hydroxlamins.

(Eingegangen am 19. März; vorgetrag. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die bekannte Fähigkeit des Hydroxylamins verschiedener Metalloxyde zu reduciren, zeigt sich vorzugsweise in Lösungen, die auf irgend eine Art basisch gemacht sind. Es liegen mir jedoch auch Beobachtungen vor, nach welchen auch in neutralen oder sauren Lösungen Reduction stattfinden kann. Beim Eindampfen einer Lösung von Kupfervitriol und salzsaurem Hydroxylamin findet Abscheidung von Kupferchlorür statt. Auch Platinchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat wirken bei längerem Erhitzen ihrer Lösung auf einander ein [1]). — Zur Mittheilung dieser gelegentlichen Beobachtungen veranlasst mich die im letzten Heft dieser Ber., S. 219 enthaltene Notiz der HHrn. V. Meyer und J. Locher über die Reduction des Hydroxylamins durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinchlorid. Ob bei dieser interessanten Reaction die zwischen Platinchlorid und Hydroxylaminsalz für sich mögliche Wechselwirkung eine Rolle mitspielt, kann ich im Augenblick nicht beurtheilen.

Die Reduction verschiedener Metallsalze durch Hydroxylamin führt zur Bildung mancher beachtenswerther Verbindungen, deren Studium indessen noch nicht beendet ist. Vergeblich habe ich bisher unter diesen nach einem Dihydroxylamin gesucht, welches sich etwa durch sehr gemässigte Oxydation des Hydroxylamins bilden könnte. Die krystallisirten Produkte, die isolirt werden konnten, erwiesen sich als Hydroxylamindoppelsalze oder als Abkömmlinge metallhaltiger Hydroxylamine; so z. B. die früher [2]) schon beschriebene Verbindung $4NH_3O, PtCl_2$, welche dem Chlorhydrat der ersten Reiset'schen Base entspricht. — Als Oxydationsprodukte des Hydroxylamins fand ich Stickstoff und Stickoxydul, deren Bildung leicht verständlich ist.

Heidelberg, 17. März 1875.

---

## 106. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingegangen am 22. März; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### 1) Ueber die Terpenylsäure, ein neues Oxydationsprodukt des Terpentinöls von Carl Hempel.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte VIII, 21) ist angegeben worden, dass bei der Oxydation des krystallisirten Terpins mit chrom-

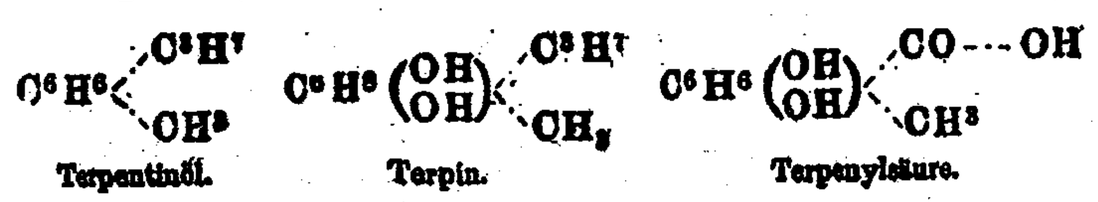
---

[1]) Man vergleiche auch Ann. Ch. u. Ph. 160, 247.
[2]) Ann. Ch. u. Ph., l. c.

saurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure eine neue, in Wasser leicht lösliche Säure gebildet wird, welche beim Verdunsten ihrer Lösung im Exsiccator als farbloser, dem Glycerin ähnlicher Syrup zurückbleibt. Die fortgesetzte Untersuchung hat gezeigt, dass diese Säure sehr leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, wenn man die concentrirte, wässrige Lösung derselben längere Zeit an der Luft stehen lässt. Sie erstarrt dann nach und nach fast vollständig. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser kann die neue Säure, die Terpenylsäure genannt werden mag, sehr leicht vollständig rein erhalten werden. Sie ist nach der Formel $C^8H^{12}O^4$ zusammengesetzt. Aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in farblosen, strahlig vereinigten Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser, die im Exsiccator in Folge von Verlust des Krystallwassers zu Pulver zerfallen. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 90°.

Die Terpenylsäure ist einbasisch und dadurch charakterisirt, dass fast alle ihre Salze in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Selbst die ziemlich concentrirte Lösung ihres Ammoniumsalzes giebt mit keinem der gewöhnlichen Metallsalze eine Fällung. Das Silbersalz $C^8H^{11}O^4Ag$ wird aus heisser, concentrirter Lösung als eine weisse, lockere, krystallinische Masse erhalten, die sich am Licht und bei 90° nicht schwärzt. Das Kupfersalz $(C^8H^{11}O^4)^2Cu$ scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kleinen, wohl ausgebildeten, compacten, dunkelblauen Krystallen ab. Das Baryum- und Calciumsalz konnten nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Nach den Untersuchungen von Oppenheim ist man berechtigt das Terpin als einen zweisäurigen Alkohol aufzufassen. Es lag danach die Vermuthung nahe, dass die Terpenylsäure zu dem Terpin und Terpentinöl in der durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehung stehen könnte:




Terpentinöl. Terpin. Terpenylsäure.

Bei der Bildung der Terpenylsäure würde dann durchaus derselbe Vorgang stattfinden, wie bei der Oxydation des Terpentinöls zu Paratoluylsäure.

Die nähere Prüfung hat indess diese Vermuthung nicht bestätigt. Der Aethyläther der Terpenylsäure — ein gut krystallisirender, bei 36 bis 38° schmelzender und bei ungefähr 300° fast ohne Zersetzung destillirbarer Körper, welchen man leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf terpenylsaures Silber erhalten kann — wird durch Erhitzen

mit Chloracetyl auf 100° nicht verändert. Die Säure kann demnach keine Hydroxylgruppen enthalten.

Ihrer Zusammensetzung nach erscheint die Terpenylsäure als das nächste Homologe der Terebinsäure und die weiteren bis jetzt aber noch nicht abgeschlossenen Versuche machen es in der That wahrscheinlich, dass sie der Terebinsäure analog constituirt ist. Alle Salze der Terpenylsäure reagiren sauer, wenn sie durch Behandeln der Säure mit kohlensauren Salzen bereitet sind. Wendet man aber zur Darstellung Baryt- oder Kalkhydrat an, so erhält man nach der Entfernung des überschüssig zugesetzten Hydroxyds mit Kohlensäure, neutral reagirende Flüssigkeiten, aber diese scheiden beim Abdampfen an der Luft regelmässig wieder kohlensaures Salz ab, selbst wenn man dieselben vier- oder fünfmal zur Trockne gebracht und den Rückstand wieder in kaltem Wasser aufgelöst hat, und die Analyse der so bereiteten Salze ergab jedesmal erheblich mehr Metall als den obigen Formeln entspricht. Auch beim Erhitzen zeigt die Terpenylsäure ein ähnliches Verhalten, wie die Terebinsäure. Sie schmilzt anfänglich, dann tritt deutliche Gasentwicklung ein und es destillirt eine gelb gefärbte, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit über. Dabei steigt das im Dampf befindliche Thermometer ganz allmählich von 150° auf über 300° und schliesslich bleibt in dem Destillationsgefäss nur eine äusserst geringe Menge Kohle zurück. Das Destillat enthält viel unzersetzte Terpenylsäure, aber daneben eine reichliche Menge einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen, im Wasser wenig löslichen, öligen Säure, deren Geruch sehr an den der Brenzterebinsäure erinnert.

Das Studium dieser Verbindungen wird fortgesetzt und es mag hier nur noch bemerkt werden, dass die Terpenylsäure sich mit derselben Leichtigkeit wie aus dem Terpin auch aus dem Terpentinöl direct durch die gleiche Behandlung bereiten lässt.

---

### 2) Ueber die aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure von A. Prehn.

Bei der Forsetzung der diese Ber. VIII, 19 beschriebenen Versuche hat sich ergeben, dass man durch Erhitzen von reiner Mesaconsäure mit concentrirter Salzsäure und Behandeln des Produktes mit Natronlauge durchaus dieselbe Crotonsäure, wie aus der Citraconsäure erhält[1]). Diese Thatsache hat in uns einige Zweifel erregt, ob die gechlorten Brenzweinsäuren, welche man aus Citraconsäureanhydrid

---

[1]) Hr. L. Paul hat seitdem aus dem Oxyisobuttersäureäther nach der Methode von Frankland und Duppa die Methacrylsäure dargestellt und gefunden, dass die Angaben von Fr. und D. über die Eigenschaften dieser Säure ungenau sind. Die reine Methacrylsäure besitzt durchaus dieselben Eigenschaften wie die von Hrn. Prehn erhaltene Säure.

und aus Mesaconsäure erhält, wirklich verschieden von einander sind. Swarts unterscheidet bekanntlich die Citra- und Mesachlorbrenzweinsäure von einander, allein ohne die wesentlichen Verschiedenheiten der beiden Säuren anzugeben. Nach dem Wortlaut der Abhandlung von Swarts wird man veranlasst anzunehmen, dass die weisse, krystallinische Masse, welche sich beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit concentrirter Salzsäure in den Röhren abscheidet, im Wesentlichen aus Citrachlorbrenzweinsäure besteht. Das ist indess nicht der Fall, diese Krystallmasse besteht unter allen von uns beobachteten Verhältnissen sehr vorwiegend aus Mesaconsäure. Wir haben eine Anzahl von Chlorbestimmungen mit der so rasch wie möglich durch blosses Absaugen von der Mutterlauge befreiten und sofort über Schwefelsäure gebrachten Krystallmasse von verschiedenen Darstellungen ausgeführt und darin nie mehr als 9 pCt. Chlor gefunden, während die Formel der Chlorbrenzweinsäure 21.3 pCt. verlangt. Ja dieses verhältnissmässig günstige Resultat wurde nur erhalten, wenn Citraconsäureanhydrid mit bei 0° gesättigter Salzsäure in Röhren im siedenden Wasserbade erhitzt worden war. Bei unseren ersten Versuchen, wo wir nach den Angaben von Swarts verfuhren und mit starker Salzsäure (reiner, rauchender Säure des Handels) einige Stunden auf 120° erhitzten, ergab die abgeschiedene Krystallmasse bei mehreren Bestimmungen nur 2 bis 3 pCt. Chlor. Daraus folgt wohl mit hinreichender Gewissheit, dass schon beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Salzsäure eine sehr reichliche Menge von Mesaconsäure gebildet wird. Das würde indess bei dem weiteren Process nicht hinderlich sein, wenn, wie aus den Angaben von Swarts ebenfalls gefolgert werden muss, die Mesaconsäure sich erst bei weit höherer Temperatur als die Citraconsäure mit Salzsäure vereinigt. Swarts giebt als die geeignete Temperatur für die Darstellung der Citrachlorbrenzweinsäure 120° an und hebt ausdrücklich hervor, dass man, um die Mesachlorbrenzweinsäure zu erhalten, auf 160° erhitzen müsse. Es war von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die Mesaconsäure sich bei der Temperatur von 100° noch nicht mit Salzsäure vereinigt. Der Versuch hat ergeben, dass in dieser Beziehung kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Säuren besteht, denn als reine Mesaconsäure mit sehr concentrirter Salzsäure nur mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, das Produkt mit Natronlauge übersättigt, aufgekocht und darauf mit Schwefelsäure destillirt wurde, ging eine reichliche Menge von Methacrylsäure über.

Nach diesen Versuchen kann das Produkt aus Citraconsäureanhydrid und Salzsäure unmöglich nur aus Citrachlorbrenzweinsäure bestehen, es muss auf jeden Fall auch Mesachlorbrenzweinsäure enthalten, ja wir sind sehr geneigt zu glauben, dass die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure der Vereinigung mit Salzsäure vor-

angeht und man auch bei Anwendung von Citraconsäure nur Mesachlorbrenzweinsäure erhält. Auf jeden Fall scheint es wünschenswerth, dass die Existenz der Citrachlorbrenzweinsäure in schärferer Weise als durch die Versuche von Swarts nachgewiesen werde.

---

### 3) Ueber einige merkwürdige Zersetzungen des Parabromanilins von E. Büchner.

Das Parabromanilin unterscheidet sich von seinen beiden Isomeren wesentlich dadurch, dass es nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Beim Erhitzen schmilzt es anfänglich zu einer ganz farblosen Flüssigkeit, dann tritt bei steigender Temperatur plötzlich ein Moment ein, wo diese sich schön violett färbt; darauf destillirt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über und nach einiger Zeit setzen sich unter gleichzeitigem Auftreten von Bromwasserstoffnebeln im Halse des Destillationsgefässes eine reichliche Menge von Krystallen ab. Unterbricht man jetzt die Operation, so bleibt im Destillationsgefässe eine ziemliche Quantität eines dunkel gefärbten, krystallinisch erstarrenden Rückstandes. Das erhaltene flüssige Destillat, welches beim Abkühlen nicht erstarrte, wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann schon bei 190° zu sieden, färbte sich abermals violett, dann stieg das Thermometer allmälig bis auf 250° und jetzt traten wieder die oben beschriebenen Erscheinungen auf. Die einzelnen von 10 zu 10° aufgefangenen Destillate nahmen bei jeder abermaligen Destillation beträchtlich an Quantität ab und nach kurzer Zeit war Alles in eine unter 190° siedende Flüssigkeit und die festen Destillationsrückstände gespalten. Das flüssige Destillat war reines Anilin. Die gesammelten Destillationsrückstände wurden mit viel Wasser übergossen und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich sehr reichliche Mengen eines farblosen, krystallinischen Körpers, dessen nähere Untersuchung zeigte, dass er ein Gemenge des bei 79°.5 schmelzenden Dibromanilins mit dem bei 117° schmelzenden Tribromanilin war. Die beiden Körper liessen sich leicht auf bekannte Weise von einander trennen und vollkommen rein darstellen. Ihre Identität mit den bekannten Verbindungen wurde durch die vollkommene Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften und durch die Analyse mit unzweifelhafter Gewissheit festgestellt. Die Quantität des Tribromanilins war grösser als die des Dibromanilins.

Der beim Abdestilliren des Di- und Tribromanilins im Destillationsgefässe bleibende und theilweise in dem Wasser gelöste dunkelgefärbte Rückstand wurde nicht näher untersucht, da er der Quantität nach nur ein unwesentliches Produkt der Zersetzung sein konnte und nicht viel Aussicht vorhanden war, daraus eine bestimmte, chemische Verbindung zu isoliren.

Das Parabromanilin zersetzt sich demnach bei wiederholter Destillation fast glatt in Anilin, Dibromanilin und Tribromanilin. Diese Zersetzung ist in hohem Grade merkwürdig und liefert uns ein schönes Beispiel von der chemischen Wirkung gleichartiger Moleküle auf einander.

Aehnliche wie die oben beschriebenen Erscheinungen sind schon vor längerer Zeit von Kekulé (Zeitschr. f. Ch. 1866, 688) bei der Destillation eines aus Anilin mit Brom erhaltenen Produktes beobachtet worden, aber da dieses Produkt ausser Anilin und Monobromanilin auch noch Di- und Tribromanilin enthielt, konnten aus den Versuchen keine Schlüsse gezogen werden.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Parabromanilin, wenn man es längere Zeit mit überschüssiger conc. Salzsäure in Röhren auf 150—160° erhitzt. Lässt man die Temperatur nicht höher steigen, so bleibt der Röhreninhalt farblos und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Wenn man diesen durch Absaugen von der Flüssigkeit möglichst befreit und dann mit reinem Wasser destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine ansehnliche Menge von reinem Dibromanilin (Schmelzp. 79°.5) und aus der von dem Krystallbrei abgesaugten salzsauren Flüssigkeit lässt sich durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation Anilin abscheiden. Tribromanilin tritt bei dieser Reaction nicht auf. Das Monobromanilin zersetzt sich also glatt in Anilin und Dibromanilin, indem je ein Brom- und Wasserstoffatom von zwei verschiedenen Molekülen sich austauschen:

$$\begin{matrix} C^6H^4Br.NH^2 \\ + C^6H^4Br.NH^2 \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5NH^2 \\ + C^6H^3Br^2.NH^2. \end{matrix}$$

Diese Reactionen dürften wohl geeignet sein, einiges Licht auf die chemischen Vorgänge zu werfen, die bei manchen der sogenannten molekularen Umlagerungen stattfinden.

---

### 4) Beiträge zur Entscheidung der Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe von Rudolph Fittig und Ernst Mager.

(Zweite Mittheilung. Fortsetzung zu Band VII, S. 1180 dieser Berichte.)

#### II. Orthoreihe.

3. **Bromphenol.** Das reine Orthobromanilin wurde in schwefelsaures Diazobrombenzol verwandelt, dieses auf die bekannte Weise in festem, krystallisirtem, farblosen Zustande abgeschieden und darauf mit Wasser zersetzt[1]). Es erwies sich praktisch, das gebildete Brom-

[1]) Die Zersetzung dieser und der analogen Diazoverbindungen mit Wasser erfolgt nach unseren wiederholten Beobachtungen nur dann einigermassen glatt und ohne Bildung von wesentlichen Mengen harziger Nebenprodukte, wenn man nicht sofort bis zum Sieden, sondern langsam bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher die Gasentwickelung beginnt und dann die Zersetzung bei dieser Temperatur langsam sich beendigen lässt.

phenol mit Wasserdämpfen abzudestilliren, es darauf aus dem Destillat durch Schütteln mit Aether auszuziehen, den Aether grösstentheils abzudestilliren, die conc. ätherische Lösung mit Chlorcalcium zu entwässern und das Bromphenol durch zweimalige Destillation rein abzuscheiden.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von sehr unangenehmem und ausserordentlich anhaftendem Geruche. Siedepunkt 194—195°. In Wasser wenig löslich. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, diese Verbindung durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen.

In seiner grossen Abhandlung (Gazz. chim. 4, 387) erwähnt Körner auch des Orthobromphenols, ohne indess die Eigenschaften desselben näher zu beschreiben; dabei bezieht er sich auf eine frühere Publikation im Giorn. di scienze nat. Palermo 1869. Da uns dieses Journal nicht zugänglich ist und die Körner'sche Arbeit nirgends anders publicirt zu sein scheint, können wir nicht angeben, ob unsere Beobachtungen mit den seinigen übereinstimmen. Hinsichtlich der Eigenschaften der beiden anderen Bromphenole, besonders des Metabromphenols, weichen unsere Beobachtungen von den seinigen ab. Körner giebt als Schmelzpunkt des Parabromphenols 66°.4 an, wir fanden denselben früher nie höher als 64° und wir haben auch bei Wiederholung der Bestimmung mit einem völlig constant siedenden Präparate, welches nachher noch ein Vierteljahr über Schwefelsäure gestanden und sich während dieser Zeit nicht im geringsten gefärbt hatte, den Schmelzpunkt nicht höher gefunden.

4. Dioxybenzol. Das reine Bromphenol wurde mit conc. Kalilauge bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt. Nach der Zersetzung war noch soviel Wasser vorhanden, dass die Masse beim Erkalten nicht hart wurde, sondern nur teigig erstarrte. Das auf gewöhnliche Weise abgeschiedene und durch Sublimation gereinigte Dioxybenzol verhielt sich wie Brenzcatechin und gab mit Eisenchlorid die intensive grüne Reaction, aber es schmolz nicht constant und wir krystallisirten es deshalb mehrmals aus Benzol um und als wir jetzt die wohl ausgebildeten Krystalle näher untersuchten, erwiesen sich diese als reines Resorcin. In den Benzolmutterlaugen davon war Brenzcatechin enthalten. Der Rückstand, der beim Verdunsten blieb, gab in wässeriger Lösung mit essigsaurem Blei eine reichliche, flockige Fällung, aus der das Brenzcatechin leicht abgeschieden werden konnte. Die Menge desselben betrug kaum $\frac{1}{10}$ von der des Resorcins.

Das reine Orthobromphenol liefert demnach mit Kalihydrat ein Gemenge von Resorcin und Brenzcatechin und ersteres tritt als Hauptprodukt auf.

## III. Metareihe.

1. Bromnitrobenzol. Es wurde auf die bekannte Weise aus

Metanitranilin durch Zersetzung des Diazoperbromids mit Alkohol erhalten. Auch bei dieser Zersetzung ist es sehr zu empfehlen, nur bis zur beginnenden Gasentwicklung zu erwärmen und dann die Zersetzung ohne weitere Zufuhr von Wärme durch blosses Umschütteln sich beendigen zu lassen. Beim Erkalten scheidet sich dann nahezu die theoretische Menge von Bromnitrobenzol in fast reinem Zustande ab, während man bei zu raschem und unvorsichtigem Erwärmen eine weit geringere Ausbeute und dunkle Nebenprodukte erhält, von denen das Bromnitrobenzol kaum anders, als durch Destillation mit Wasser getrennt werden kann. Hat man die Zersetzung richtig geleitet, so kann das Produkt durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig rein erhalten werden.

Eigenschaften: Hellgelbe Krystallblätter, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 56°. Siedepunkt 256°.5.

2. Bromanilin. Es wurde genau so wie die Orthoverbindung bereitet.

Eigenschaften: Völlig farblose Krystallmasse, die sich am Lichte kaum färbt. Schmelzpunkt 18°—18°.5. Siedepunkt 251°. Wurster und Nölting haben die Verbindung offenbar in noch nicht ganz reinem Zustande unter Händen gehabt, denn nur die unreine Verbindung färbt sich braun. Die reine Verbindung braucht auch nicht mit einer Kältemischung abgekühlt zu werden; sie erstarrt nach der Destillation bei einer Zimmertemperatur von 15° sofort wieder.

3. Bromphenol. Darstellung genau so, wie die der Orthoverbindung.

Eigenschaften: Völlig farblose, blätterig krystallinische Masse. Färbt sich beim Aufbewahren nicht. Schmelzpunkt 32—33°. Siedepunkt 236—236°.5. Riecht phenolartig und bei weitem nicht so unangenehm, wie die Orthoverbindung. Wurster und Nölting beschreiben diese schöne Verbindung (diese Berichte VII, 905) wenig zutreffend als ein gelbliches, bei 227—229° siedendes Oel, welches sich über Schwefelsäure rasch röthlich färbt und auch bei längerem Stehen im luftverdünnten Raume nicht erstarrt. Auch Körner (Gazz. chim. 4, 387) giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, die Verbindung in festem Zustande zu erhalten. Unsere Verbindung erstarrte nach der Destillation schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur allmälig vollständig. Nach der ersten Destillation war sie noch schwach gefärbt, aber als sie abgepresst und darauf nochmals destillirt wurde, ging sie völlig farblos über, erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten, blätterig krystallinischen Masse und blieb bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure und selbst im directen Sonnenlichte farblos. Selbst im Haarröhrchen erstarrt die geschmolzene Verbindung beim Abkühlen mit Brunnenwasser augenblicklich wieder, sodass man die Schmelzpunktbestimmung mit derselben Probe beliebig oft wiederholen kann.

4) Dioxybenzol. Das Erhitzen mit Kalihydrat geschah in der oben beschriebenen Weise. Der Eintritt der Reaction kennzeichnete sich durch ein lebhaftes Aufschäumen, welches selbst als die Flamme ganz entfernt war noch fortdauerte eine Erscheinung die wir bei den beiden anderen Bromphenolen nicht beobachtet haben. Nach Beendigung des Schäumens ist die Reaction so gut wie beendigt; allerdings löst sich eine Probe der Masse nicht klar in verdünnter Salzsäure, sondern scheidet dabei eine dunkle, halbflüssige Masse ab, aber diese riecht durchaus nicht mehr nach Bromphenol und bei länger fortgesetztem, gelindem Erwärmen verschwindet sie nicht. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Masse wurde desshalb filtrirt und dann erst mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende, syrupförmige Rückstand wurde einmal für sich destillirt und das Destillat in Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne, rhombische Krystalle in reichliger Menge ab, die, weil ihnen noch etwas einer fremden Verbindung anhaftete, noch zweimal aus Benzol umkrystallisirt wurden. Sie bestanden dann aus reinem Resorcin. Die Benzolmutterlaugen davon wurden verdampft, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit essigsaurem Blei versetzt. Es entstand ein rein weisser, flockiger Niederschlag, aus dem wir durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether leicht reines Brenzcatechin darstellen konnten. Um jede Täuschung auszuschliessen, haben wir die so erhaltene Verbindung aufs sorgfältigste mit eigens zu diesem Zweck aus Protocatechusäure dargestelltem Brenzcatechin verglichen. Die beiden Körper waren absolut identisch. Auch für das Brenzcatechin ist das Umkrystallisiren aus reinem, wasserfreien Benzol das ausgezeichnetste Reinigungsmittel. Es ist darin in der Wärme beträchtlich leichter löslich als das Resorcin und krystallisirt beim Erkalten nicht wie das Resorcin in rhombischen Prismen [1]), sondern in völlig farblosen, stark glänzenden, breiten Blättern. Den Schmelzpunkt des aus Metabromphenol und aus Protocatechusäure bereiteten Brenzcatechins fanden wir übereinstimmend bei 104°. Das Brenzcatechin ist, wie fast alle Orthoverbindungen mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und kann in dem Destillat einer selbst sehr stark verdünnten Lösung mit Eisenchlorid leicht nachgewiesen werden.

---

Durch diese Versuche ist wohl mit hinreichender Schärfe der Beweis geliefert, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein vollständig

---

[1]) Beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen von Resorcin in Benzol erhält man zuweilen sehr grosse, prachtvoll ausgebildete rhombische Säulen, die ganz wie Salpeter- oder Harnstoffkrystalle aussehen.

ungeeignetes Mittel ist, um Aufschluss über die Zusammengehörigkeit isomerer, aromatischer Verbindungen zu erhalten. Alle drei in ihren Eigenschaften so sehr verschiedene Bromphenole liefern mit schmelzendem Kalihydrat als Hauptpodukt Resorcin, beim Parabromphenol konnten wir kein anderes Dioxybenzol nachweisen, beim Ortho- und Metabromphenol entsteht daneben aber Brenzcatechin. Wir glauben den Einwurf, dass wir mit Gemengen oder unreinen Verbindungen gearbeitet haben, nicht fürchten zu brauchen, denn wir haben auf die Reindarstellung unserer Verbindungen die allergrösste Sorgfalt verwandt und dieselben boten in jeder Beziehung alle nur wünschenswerthen Garantien für ihre Reinheit. Will man die Entstehung vom Brenzcatechin aus dem Metabromphenöl z. B. durch eine Verunreinigung mit Orthobromphenol erklären, so fragen wir, ob es denkbar ist, dass eine vollkommen feste und harte Verbindung, die in Quantäten von etwa 10 Gr. der Destillation unterworfen, vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 236 und 236°,5 übergeht, mit so erheblichen Mengen des bei — 18° nicht erstarrenden, um 42° niedrieger siedenden Orthobromphenols verunreinigt sei, dass aus dieser Verunreinigung eine zur Feststellung aller Eigenschaften mehr als genügende Quantität von Brenzcatechin entstehen kann. Eine derartige Annahme müssen wir geradezu für absurd erklären.

Ein anderer Einwurf, den man uns machen kann und der auch an verschiedenen Stellen der Körner'schen Abhandlung erwähnt ist, besteht darin, dass wir die richtigen Verhältnisse nicht inne gehalten haben, dass z. B. trotz aller Vorsicht die Temperatur doch zu hoch gewesen sei. Wir bemerken darauf, dass auch wir es für möglich halten, dass die Produkte, welche man durch Schmelzen mit Kalihydrat erhält, von der Quantität des Kalihydrats und Wassers, von der Temperatur u. s. w. abhängen, wir halten es für möglich, dass andere Chemiker bei Wiederholung unserer Versuche unter anderen Verhältnissen etwas andere Resultate erhalten werden — haben doch schon Wurster und Nolting, die unzweifelhaft mit einem unreinen Metabromphenol arbeiteten, die Bildung von Brenzcatechin nicht beobachtet — aber wir sind der Meinung, dass dadurch an unserer Behauptung, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein unbrauchbares Mittel zur Lösung derartiger theoretischer Fragen ist, Nichts geändert werden wird.

Schliesslich stellen wir die Eigenschaften der von uns untersuchten Verbindungen kurz zusammen

| | Ortho- | | Meta- | |
|---|---|---|---|---|
| | Schmelzp. | Siedep. | Schmelzp. | Siedep. |
| Bromnitrobenzol | 41—41°.5 | 261° | 56° | 256°.5 |
| Bromanilin | 31—31°.5 | 229° | 18° | 251° |
| Bromphenol | flüssig | 194—195° | 32—33° | 236—236°.5 |

| | Para- Schmelzp. | Siedep. |
|---|---|---|
| | 127° | 255—256° |
| | 63° | nicht unzersetzt destillirbar |
| | 63—64° | 238°. |

Den Vergleich der Siedepunkte — bei deren Bestimmung wie wir früher schon erwähnt haben, das Quecksilber immer ganz im Dampf war und stets dasselbe Thermometer benutzt wurde — zeigt, dass die Verschiedenheiten in den drei Reihen keineswegs allein von der Stellung der substituirenden Elemente oder Atomgruppen, sondern auch von der Natur derselben abhängen. Im Allgemeinen sind die Siedepunkte der Meta- und Paraverbindungen ziemlich gleich, aber die der Orthoverbindungen sind andere und während das Orthobromnitrobenzol um 5° höher als die Meta- und Paraverbindung siedet, liegt der Siedepunkt des Orthobromanilins um 22° und der des Orthobromphenols sogar um 42—43° niedriger als die der isomeren Verbindungen. Ganz ähnliche Beziehungen ergeben sich aus dem Vergleich der entsprechenden Chlorverbindungen (s. Beilstein und Kurbatow Ann. 176, 46) und die Bemerkung von Beilstein und Kurbatow, dass die Orthokörper den niedrigsten Siedepunkt haben, trifft bei den Chlornitrobenzolen nicht zu, hier hat die Orthoverbindung wieder den höchsten Siedepunkt. Dasselbe ist auch in anderen Reihen der Fall. Bei den Dimethylbenzolen z. B. habe ich schon vor 5 Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass das Orthoxylol höher siedet, als die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe und dasselbe ist nach Körner auch bei den drei Dibrombenzolen und den drei Dichlorbenzolen der Fall.

---

### 5) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Allylen von A. Schrohe.

In einer früheren Notiz (diese Ber. VIII, 17) ist mitgetheilt worden, dass conc. Schwefelsäure Allylengas in sehr grosser Menge absorbirt und dass die so erhaltene Flüssigkeit mit wenig Wasser versetzt, bei der Destillation Mesitylen liefert. Der Versuch ist seitdem mit grösseren Quantitäten wiederholt worden und dadurch die Richtigkeit der früheren Beobachtung unzweifelhaft festgestellt, aber gleichzeitig haben wir dabei einige neue Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, ein neues Licht auf diesen Vorgang zu werfen. Als wir nämlich bei einem Versuche vor der Destillation etwas mehr Wasser als gewöhnlich zugesetzt hatten, roch das zuerst Uebergehende Wasser sehr deutlich nach Aceton und es liess sich aus demselben mit kohlensaurem Kalium eine nicht unerhebliche Menge einer con-

stant bei 57—58° siedenden Flüssigkeit abscheiden, deren Identität mit Aceton scharf nachgewiesen wurde. Um Aufschluss über diese Bildung von Aceton zu erhalten, wurde darauf eine grössere Menge der mit Allylengas gesättigtee Schwefelsäure vorsichtig und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in viel kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit in der Kälte mit kohlensaurem Baryt gesättigt, abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Mit den ersten Wasserdämpfen gieng ziemlich viel Aceton über, aber es entstand keine Spur von schwefelsaurem Baryt, der weisse Niederschlag der sich während der Destillation abschied, löste sich in Salzsäure vollständig klar auf und bestand aus reinem kohlensauren Baryt. Die Annahme, dass sich eine Sulfosäure gebildet habe, die sich beim Erhitzen mit Wasser, ähnlich wie die Aethylschwefelsäure, in Aceton und Schwefelsäure spaltet, war nach diesem Versuch nicht mehr zulässig. Das Aceton musste, wie übrigens auch der Geruch zeigte, in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schon fertig gebildet enthalten sein. Hiernach blieben drei mögliche Fälle übrig, nämlich

1) das Aceton ist schon dampfförmig in dem Allylengas enthalten und bildet sich als Nebenprodukt beim Freiwerden des Allylens aus seiner Kupferverbindung, oder

2) das Allylen wird durch Schwefelsäure theilweise in Aceton verwandelt. Dazu ist Wasser erforderlich und wenn gleich nicht anzunehmen war, dass die concentrirte Schwefelsäure an das Allyen Wasser abgebe, so war es doch möglich, dass anfangs nur die beständige Allylensulfosäure gebildet werde und die dadurch immer verdünnter werdende Schwefelsäure von einem bestimmten Momente an das weiter eintretende Allylen nur noch in Aceton verwandelte; oder

3) beim Einleiten von Allylen in Schwefelsäure bildet sich neben der beständigen Allylensulfosäure eine andere, sehr unbeständige Sulfosäure, welche schon beim Verdünnen mit kaltem Wasser in Aceton und Schwefelsäure gespalten wird.

Um diese Fragen experimentell zu prüfen, wurde das Entwicklungsgefäss für das Allylengas zunächst mit einer leeren Uförmigen, mit Eis abgekühlten Röhre und weiter mit 3 Kaliapparaten verbunden, von denen der erste Schwefelsäure (vom 1.84 spec. Gew.) mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die zweite Schwefelsäure mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und der letzte unverdünnte Schwefelsäure enthielt. Durch diesen Apparat wurde 2 mal 5 Stunden ununterbrochen ein langsamer Strom von Allylengas geleitet. Dabei condensirte sich in der mit Eis abgekühlten Röhre keine Spur von Aceton. Der erste der drei obigen Fälle war also ausgeschlossen. Die Absorption des Allylens fand deutlich wahrnehmbar nur in dem letzten Kaliapparat statt, aber auch in dem mittleren färbte sich die Säure allmählich gelb. Nach Beendigung des Versuches wurde der

Inhalt der drei Kaliapparate jeder einzeln vorsichtig in viel kaltes Wasser geschüttet, die Lösungen mit kohlensaurem Baryt in der Kälte neutralisirt, filtrirt und destillirt. In keiner der drei Flüssigkeiten bildete sich dabei schwefelsaurer Baryt, aber alle drei lieferten Aceton und enthielten nachher ein lösliches Baryumsalz. Bei der ersteren verdünntesten Säure war die Quantität des Acetons so gering, dass es trotz aller Sorgfalt nicht gelang dasselbe anders als durch den Geruch nachzuweisen, durch kohlensaures Kali konnte nach mehrmals wiederholtem Abdestilliren keine Schicht abgeschieden werden. Aus dem Destillat der in dem mittleren Kaliapparat enthaltenen Säure, wurde durch kohlensaures Kali eine kleine Acetonschicht abgeschieden, deren Gewicht aber höchsten 0,2 Grm. betrug, aus der concentrirten Säure dagegen wurden mehr als 5 Grm. reines Aceton gewonnen. In ungefähr dem gleichen Verhältniss standen die Quantitäten des gebildeten löslichen Baryumsalzes zu einander.

Durch diesen Versuch kann die dritte der obigen Annahmen wohl als bewiesen angesehen werden, denn wenn die zweite Annahme richtig wäre, hätte sich das Aceton vorzugsweise in den beiden ersten Kaliapparaten bilden müssen.

Dass diese neuen Beobachtungen unsere frühere Annahme, das Mesitylen entstehe aus der beständigeren Allylensulfosäure in Frage stellen, braucht wohl kaum bemerkt zu werden. Wir werden darauf später zurück kommen und dann auch unsere Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aceton mittheilen.

Die von Berthelot als Allylenhydrat, Isoallylalkohol u. s. w. beschriebenen Körper dürfen nach diesen Versuchen wohl dem Gebiet der nicht existirenden Verbindungen überwiesen werden.

Tübingen, d. 18. März 1875.

---

## 107. Franz Gäss und Carl Hell: Einwirkung des kohlensauren Kalis auf Amylaldehyd.

(Eingegangen am 22. März.)

Vor längerer Zeit hatte der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation von Amylaldehyd über entwässerter Potasche etwa die Hälfte des Aldehyds in einen höher siedenden Körper von angenehmem, an Valeriansäureamylester erinnernden Geruch verwandelt wurde. Da wir anfänglich vermutheten, dass hierbei in der That eine Polymerisation des Amylaldehyds zu Valeriansäureamylester stattgefunden habe, eine Annahme, die an und für sich nicht unmöglich schien, und in der wir noch durch den dem Valeriansäureamylester nahe liegenden Siedepunkt der erhaltenen Verbindung, sowie durch den Umstand, dass beim Erwärmen mit alkoholischem

Kali eine beträchtliche Menge Valeriansäure entstand, bestärkt wurden, so glaubten wir das Verhalten des kohlensauren Kalis gegen Amylaldehyd näher prüfen zu müssen. Denn wirkte das kohlensaure Kali in der angedeuteten Weise polymerisirend ein, so war damit auch zu gleicher Zeit eine Erklärung für das immerhin auffallende Verhalten des alkoholischen Kalis manchen Aldelyden wie Bittermandelöl, Furfurol etc. gegenüber, dieselben einerseits in Alkohol, andererseits in Säure zu spalten, gewonnen. Es war dann wahrscheinlich, dass auch das Kalihydrat zunächst nur polymerisirend wirkt, und erst in zweiter Linie den gebildeten Ester durch Verseifung in seine Componenten zerlegt. Eine nähere Untersuchung ergab indessen, dass unter Wasserentziehung Condensation stattfindet und Verbindungen entstehen, welche schon Borodin [1]), Riban [2]) und Kekulé [3]) unter den Händen gehabt und zum Theil näher beschrieben hatten.

Obgleich wir so gewissermassen auf das Untersuchungsgebiet Anderer gerathen sind, so glaubten wir doch unsere Beobachtungen weiter fortsetzen zu dürfen, einmal weil wir die Anwendung des kohlensauren Kalis als uns eigenthümlich betrachten, auch schon längere Zeit über diesen Gegenstand nichts mehr veröffentlicht worden ist, und dann weil uns vor Allem das Oxydationsprodukt der Verbindung $C_{10}H_{18}O$, die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ als homolog mit der Säure $C_{11}H_{20}O_2$, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Medinger in dem wallachischen Rohpetroleum aufgefunden zu haben glaubte, interessirte.

Die Einwirkung des kohlensauren Kalis ist wesentlich verschieden, je nachdem dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze am aufsteigenden Kühler vor sich geht. Beim Stehen des Amylaldehyds über frisch geglühtem, chemisch reinen Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur, oder schneller bei 40—50°, wird der Aldehyd immer dicker und dicker und nach einigen Tagen hat er sich in einen dicken, farblosen Syrup von der Consistenz eines guten Honigs verwandelt, welcher durch Waschen mit warmem Wasser vom kohlensauren Kali befreit, und durch Stehen über Chlorcalcium getrocknet werden kann. Dieser Körper, den Borodin gleichfalls schon beobachtet hatte, ist ein polymerer Aldehyd vielleicht von dem 3fachen Molekülargewicht, was daraus hervorgeht, dass er bei der Destillation oder beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° wieder in gewöhnlichen Aldehyd zerfällt. Seine Consistenz ist abhängig von der Temperatur; bei 60—70° ist er verhältnissmässig dünnflüssig, bei niederen Temperaturen wird er immer dickflüssiger und bei —45° ist er so zähe, dass er nicht mehr fliesst, ohne jedoch völlig zu er-

[1]) Diese Berichte II, 552. III 428; V, 480.
[2]) Jahresber. 1870, 616.
[3]) Diese Berichte III, 185.

starren. Er ist nicht flüchtig und oxydirt sich auch nicht an der Luft; wir haben denselben mehrere Monate lang im offenen Uhrglas an der Luft stehen lassen, ohne eine merkbare Abnahme seines Gewichts oder eine Oxydation wahrzunehmen. Es ist uns auch nicht gelungen, irgend welche krystallisirte Verbindung daraus darzustellen. Mit Ammoniak, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, verbindet er sich nicht, ebensowenig mit sauren schwefligsauren Alkalien. Mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht eine schwefelhaltige Verbindung, welche gleichfalls nicht krystallisirt, sondern noch bedeutend zäher ist als er, und sich durch ihren penetranten, widrigen, von Haut und Kleidern fast nicht zu entfernenden Geruch auszeichnet.

Ganz anders verläuft die Einwirkung des kohlensauren Kalis in der Hitze. Wird reiner Amylaldehyd vom Siedepunkt 90—92° mit frisch entwässertem, reinen kohlensauren Kali so lange am aufsteigenden Kühler erhitzt, bis das anfänglich pulverförmige und in feinster Vertheilung in der Flüssigkeit enthaltene kohlensaure Kali sich etwas zusammengeballt hat, und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist, was etwa nach zweistündigem Erhitzen eintrifft, so zeigt sich bei nachheriger Destillation, dass etwa die Hälfte unverändert geblieben, nicht ganz die Hälfte in höher siedende Produkte übergeführt und ein kleiner Theil in Valeriansäure verwandelt worden ist, welche als Kalisalz in der obigen Flüssigkeit gelöst enthalten, bei fortgeschrittener Destillation gallertartig sich abzuscheiden beginnt. Ein weiterer, kleiner Theil scheint auch in Amylalkohol übergeführt worden zu sein; doch können wir dies nicht mit Sicherheit behaupten, weil wir es unterliessen, den Aldehyd vorher durch Ueberführung in seine Natriumbisulfitverbindung zu reinigen, und so möglicherweise der Amylalkohol schon in dem Aldehyd vorhanden gewesen sein konnte, obgleich dies bei dem niedrigen Siedepunkt des Aldehyds wenig wahrscheinlich ist. Der überdestillirte, unveränderte Amylaldehyd wurde aufs neue mit kohlensaurem Kali behandelt u. s. f., bis der grösste Theil des uns zur Verfügung stehenden Aldehyds in höher siedende Produkte umgewandelt war. Wir machten dabei die Betrachtung, dass stets und wie es scheint unabhängig von der Menge des zugesetzten kohlensauren Kalis, etwas mehr als die Hälfte des angewandten Aldehyds unverändert blieb, während die kleinere Hälfte in der angegebenen Weise verändert wurde.

Die höher siedenden Produkte wurden hierauf einer genauen, fractionirten Destillation unterworfen, wobei zunächst etwa die Hälfte unterhalb 200°, ein Drittel von 200—300° überging und der Rest oberhalb dieser Temperatur siedete. Durch sehr häufig wiederholte, genaue Fractionirung des unterhalb 200° übergehenden Produkts wurde der grösste Theil zwischen 185—195° siedend abgeschieden, und daraus gelang es schliesslich durch weitere Fractionirung eine Ver-

bindung von dem Siedepunkt 187—191° zu erhalten, der auch bei wiederholter Destillation constant blieb. Eine damit ausgeführte Elementaranalyse führte genau zu der Formel $C_{10} H_{18} O_2$.

Da es nun nach dieser Methode gelang, grössere Mengen jenes interessanten Condensationsprodukts zu erhalten — 600 Grm. Valeraldehyd geben ungefähr 100 Grm. der ganz reinen Verbindung — so waren wir im Stande, genaue Bestimmungen seiner Eigenschaften vorzunehmen. Dieselben stimmen mit wenigen Ausnahmen mit denjenigen überein, welche von Borodin, der diese Verbindung durch Einwirkung von Natrium oder Natronhydrat oder höherer Temperatur auf Valeraldehyd, und von Kekulé, der sie durch Condensation des Valeraldehyds mittelst Salzsäure erhalten hatte, angegeben wurden.

Frisch bereitet ist es eine gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, welche jedoch bei längerem Stehen am Licht fast vollkommen farblos wird. Bei niederen Temperaturen wird es dickflüssiger, erstarrt jedoch selbst bei —45° nicht völlig. Sein Siedepunkt liegt bei 187—191° (189.9—194° corr.) bei 742$^{mm}$ Bar. (Borodin giebt 195° an.) Sein spec. Gew. wurde bei 0° = 0.861, bei 14° = 0.851 bezogen auf Wasser von 0° gefunden. (Borodin fand 0,862 bei 0°.) Es besitzt einen starken, an Valeriansäureamylester erinnernden Geruch, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether auf. Es verbindet sich nicht mit wässrigem Ammoniak, auch gelang es uns nicht, entgegen den Angaben von Borodin, eine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron oder Ammoniak zu erhalten, obgleich die betreffenden Reagentien frisch bereitet wurden und bei controlirenden Versuchen mit gewöhnlichem Valeraldehyd leicht und rasch die krystallisirte Verbindung entstand. Wahrscheinlich ist die grosse Unlöslichkeit der Verbindung in wässrigen Flüssigkeiten Schuld an diesem negativen Resultat, denn ihre Aldehydnatur wird durch die eintretende Reduction beim Kochen mit Silberoxyd oder einer ammoniakalischen Silberlösung, sowie durch ihre Oxydationsprodukte mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure ausser alle Frage gestellt.

Beim Zusammenbringen mit Phosphorsäureanhydrit entsteht eine heftige Reaction, das Produkt erhitzt sich zum Sieden, und bei der Destillation gehen, wie eine Analyse ergab, Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Form $n(C_5 H_8)$ über, welche jedoch ganz gleichmässig zwischen 100—300° siedeten, so dass an die Isolirung einer bestimmten Verbindung vorderhand nicht zu denken war.

Von Brom wird es gleichfalls lebhaft angegriffen unter Bildung eines schweren, ölartigen, noch nicht näher untersuchten Produkts. Mit Wasser im geschlossenen Rohr bis auf 250° erhitzt, bleibt es vollkommen unverändert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es zum Theil in Valeriansäure zum grösseren Theil in ein braunes, dickes, zähes, nicht saures Condensationsprodukt verwandelt, welches

nicht unzersetzt flüchtig und auch mit Wasserdämpfen nicht destillirbar ist, und welches mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt zu der Formel $C_{30}H_{52}O_2$ führte, was einer Condensation von 3 Mol. Gewicht der Verbindung unter Austritt von 1 Mol. Gewicht Wasser entspricht. Wir legen jedoch auf diese Formel bis jetzt noch wenig Werth, weil es uns nicht gelang, auf andere als die beschriebene Weise dasselbe rein zu erhalten.

Die höher als 200° siedenden Einwirkungsprodukte des kohlensauren Kalis auf Amylaldehyd wurden gleichfalls der fractionirten Destillation unterworfen, wobei es nach einigen ausgeführten Destillationen den Anschein gewann, als ob ein Produkt vom Siedepunkt 265—270° isolirt werden könne. Dasselbe wurde analysirt und gab Zahlen, welche sehr annähernd mit der von Borodin für dieses höhere Condensationsprodukt aufgestellten Formel $C_{20}H_{38}O_3$ übereinstimmten. Bei weiter fortgesetzter Fractionirung zeigte sich jedoch, dass dasselbe allmälig unter Wasserabscheidung in die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ und höher siedende Produkte zerlegt wird. Ausserdem scheint sich auch ein Produkt von dem Siedepunkt 234—240° uncorr. abzusondern, welches bei der Analyse der Formel $C_{15}H_{28}O_2$ entsprechende Zahlen lieferte, und das, wie wir beobachteten, bei der Destillation nicht mehr weiter zerlegt wird.

Die Einwirkung des kohlensauren Kalis auf Amylaldehyd in der Hitze scheint demnach in mehrfacher Weise stattzufinden.

In grösster Menge und am leichtesten darstellbar bildet sich die beständige Verbindung vom Siedepunkt 187—191°

$$\text{I.}\quad C_{10}H_{18}O = 2C_5H_{10}O - H_2O.$$

In weitaus geringer Menge und noch etwas zweifelhaft entsteht der Körper vom Siedepunkt 235—240°

$$\text{II.}\quad C_{15}H_{28}O = 3C_5H_{10}O - H_2O.$$

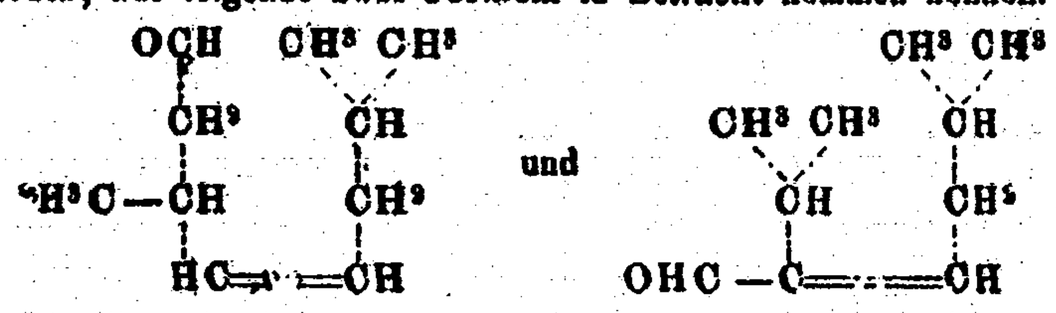
Drittens scheint eine bei 265—270° siedende, bei der Destillation aber allmälig in I und II und höhere Produkte sich zersetzende Verbindung zu existiren

$$\text{III.}\quad C_{20}H_{38}O = 4C_5H_{10}O - H_2O.$$

Ausserdem bilden sich noch Condensationsprodukte von nicht mehr bestimmbarem Siedepunkt, welche ihre Existenz entweder einer in ähnlicher Weise weiter fortschreitenden Condensation oder was wahrscheinlicher ist, einer Condensation der schon gebildeten, höheren Condensationsprodukte verdanken.

Was nun die Erklärung des Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen anbelangt, so ist eine solche für I und II nicht besonders schwer zu geben. Wir glauben, dass in Berücksichtigung des analogen Vorganges bei der Condensation des Aethylaldehyds zu Crotonaldehyd, der mitgetheilten Eigenschaften der Verbindung, namentlich der Spaltung in Valeriansäure durch alkoholisches Kali, und

des Verhaltens gegen Oxydation, über das wir demnächst berichten werden, nur folgende zwei Formeln in Betracht kommen können.



In ähnlicher Weise wird auch die Bildung der Verbindung II zu erklären sein. Welche dieser beiden Formeln der Verbindung I in Wirklichkeit zukommt, das bleibt vorderhand unentschieden, ebenso wie die Frage, ob die Verbindungen I und II direct aus Amylaldehyd entstehen, oder erst aus Verbindung III und höheren Condensationsprodukten gebildet werden.

Schwieriger ist es, eine Erklärung für das Condensationsprodukt III zu geben. Wir glauben zwar auch hierfür eine solche gefunden zu haben, welche sich in einfacher Weise den bis jetzt bekannten Thatsachen anschliesst halten jedoch mit deren Mittheilung noch so lange zurück, bis wir uns durch wiederholte Versuche von der Existenz dieser Verbindung vollständig überzeugt und über weitere Eigenschaften derselben ins Klare gesetzt haben.

(5) Stuttgart. I. chem. Laborat. März.

---

## 108. C. Böttinger: Zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- und Triderivaten des Benzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute zu Bonn.)

(Eingegangen am 22. März.)

Durch meinen Abgang von der Universität sehe ich mich genöthigt, die in diesen Berichten VII, 1778 angekündigte Arbeit abzubrechen. Für deren weitere Ausführung im hiesigen Laboratorium habe ich Sorge getragen, und erlaube mir gegenwärtig über die bis jetzt erzielten Resultate in kurzen Zügen zu referiren.

Im Allgemeinen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die von mir eingeschlagenen Reactionen zur Erforschung der Stellung der Seitenketten nicht ausreichen, dass, beeinflusst durch die Höhe der Temperatur und die Natur des Reagenz, Umlagerungen statthaben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern sowohl die Sulfometa als parabrombenzoësäure die bereits von Sennhofer und Barth aus der Disulfobenzoësäure auf gleichem Wege erhaltene Dioxybenzoësäure. Dieselbe wurde an ihrer Krystallform, ihrem Wassergehalte (es entweichen $1\frac{1}{2}$ Mol. $H_2O$ bei 110°), ihrer Löslichkeit in Wasser erkannt.

Sie liefert mit Eisenchlorid keine farbige Reaction. Die genannten Forscher bestimmten den Schmelzpunkt der Säure als „über 220° liegend" und constatirten Zersetzung beim Schmelzen unter gleichzeitiger Sublimation. Meine Säure schmilzt bei 232—233° und zeigt in ihrem Verhalten Uebereinstimmung.

Das Resultat der Schmelze der Sulfometabrombenzoësäure mit ameisensaurem Natron habe ich bereits früher mitgetheilt. Es bildet sich Trimesinsäure. Die Sulfoparabrombenzoësäure (als Kalisalz) der gleichen Behandlung unterworfen führt zu höchst beachtenswerthen Resultaten. Die nach bekannter Weise abgeschiedene Säure zersetzt sich unter Kohlensäureentwickelung beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist. Direct durch Verdunsten des Aethers erhaltene, als auch aus Wasser umkrystallisirte Säure sublimirt unter Hinterlassung geringer Schwärzung, und zeigen nur die sich zuletzt verflüchtigenden Antheile geringe Schmelzung. In Röhrchen auf 300° erhitzt konnte nichts von Schmelzen constatirt werden.

Auch das Baryumsalz zersetzt sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung (behufs Reinigung) unter Abspaltung von kohlensaurem Baryt und Ausscheidung eines selbst in heissem Wasser schwer löslichen Salzes. Durch aufeinanderfolgendes Abdampfen auf dem Wasserbade, Aufnehmen mit wenig kaltem Wasser, Entfernen des Ungelöstbleibenden gelang es mir, ein in Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches, rein aussehendes Salz zu gewinnen. Die Wasser- und Baryumbestimmung ergab mit Sicherheit die Abwesenheit einer Tricarbonsäure, gewährte jedoch keinen Schluss über die Natur der Säure zu ziehen.

Ich vermuthe, dass die ursprünglich entstandene Tricarbonsäure theilweise in Terephtalsäure übergegangen ist, überlasse aber die Entscheidung dieser Frage meinem Nachfolger.

Ich versuchte das ameisensaure durch oxalsaures Natron zu ersetzen, hatte jedoch in Folge der anzuwendenden hohen Temperatur geringen Erfolg. Es hinterbleibt eine sehr kleine Menge einer in Wasser schwer löslichen Säure, die nicht untersucht wurde. Die Abspaltung des Broms und der Sulfogruppe und ihr Ersatz durch Carboxyl erfolgen wahrscheinlich im nämlichen Augenblicke, in welchem das ameisensaure Natron unter Verlust von Wasserstoff in oxalsaures Salz übergehen will. —

Die Behandlung der beiden Sulfobromsäuren mit Natriumamalgam führte einstweilen noch nicht zum gewünschten Resultate. Es wird nicht allein das Brom, sondern zum grössten Theil auch die Sulfogruppe eliminirt; ein kleinerer Theil der letzteren wird reducirt zu $SO_2OH$ und SH, der Rest bildet die gewünschte Substanz. —

Die Oxydation der Toluolsulfosäuren mit Chromsäure gelingt bei einiger Vorsicht. Die erhaltenen Sulfobenzoësäuren lassen sich mit

Hülfe der sauren Baryumsalze trennen. Ich wies die Orthosäure nach durch Schmelzen ihres Kalisalzes mit Kali- und Natronhydrat; in jedem Falle erhielt ich Salicylsäure. —

Von der Sulfoparabrombenzoësäure habe ich noch dargestellt und untersucht das Blei-, Zink-, Magnesium-, Kalk-, Silber- und Kaliumsalz, und zeichnen sich namentlich das Blei- und Magnesiumsalz durch Schönheit der Krystallform aus

Bonn, 5. März 1875.

---

## 109. M. Hayduck: Ueber eine neue Amidosulfotoluolsäure.

(Eingegangen am 22. März.)

Bekanntlich bilden sich bei Behandlung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure, Nitriren der Sulfotoluolsäuren und Reduciren der Nitrosulfotoluolsäuren zwei Amidosäuren, — Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure —, welche schon genau untersucht sind. In den Mutterlaugen, aus welchen sich die Paramidoorthosulfotoluolsäure abgeschieden hat, ist nun noch eine dritte Säure in sehr geringer Menge enthalten, die von dem sie begleitenden Salmiak durch Waschen mit wenig kaltem Wasser befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Diese Amidosulfotoluolsäure, $C_7H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right., H_2O$, krystallisirt in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sehr leicht in heissem Wasser und auch ziemlich reichlich in kaltem Wasser löslich sind.

Das Bariumsalz, $\left[C_7H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba$, wird durch Weingeist aus der concentrirten, wässrigen Lösung in feinen Blättchen gefällt.

Das Bleisalz zersetzt sich vollständig beim Eindampfen seiner Lösung.

Zur Darstellung der Diazoverbindung muss die Säure in kalt gehaltenem, absoluten Alkohol suspendirt werden. Beim Einleiten salpetriger Säure entsteht dann ein dicker Krystallbrei, der abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Diazoverbindung bildet feine, mikroskopische Nadeln, die sich beim Erwärmen mit Alkohol, Wasser und Säuren unter Stickgasentwickelung zersetzen. Bromwasserstoffsäure setzt sich mit ihr um zu

Bromsulfotoluolsäure, deren

Bariumsalz $\left[C_7H_6\left\{\begin{matrix}Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, H_2O$ zusammengesetzt ist und in kleinen, kugelförmigen Massen anschiesst.

Das Chlorür der Bromsulfotoluolsäure ist ein allmälig krystallinisch erstarrendes Oel;

Das Amid krystallisirt aus Aether-Weingeist in kleinen, warzenförmig zusammengehäuften Blättchen, schmilzt noch nicht bei 230°, sondern erst beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Diese Versuche sind hinreichend, die Verschiedenheit der Amidosulfotoluolsäure und Bromsulfotoluolsäure von den bisher bekannten Isomeren zu beweisen.

Greifswald, den 21. März 1875.

---

## 110. C. Liebermann und F. Palm: Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Abkömmlingen der Pikrinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obwohl die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen fortdauernd zur Erkennung und Trennung der Letzteren benutzt werden, so fehlt doch bisher jede nähere Kenntniss über die Natur dieser Verbindungen und den Grund ihres Entstehens. Gewöhnlich werden sie als lose Doppelverbindungen aufgefasst. Versucht man aus der Constitution der Componenten eine Vorstellung über den atomistischen Bau dieser Verbindungen zu gewinnen, so wird man dazu geführt, den in der Pikrinsäure enthaltenen Nitrogruppen (vielleicht ihrer Zahl und Stellung wegen) den wesentlichen Antheil an der Bildung dieser Verbindungen zuzuschreiben, zumal die einzige, der Pikrinsäure in ihrem Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe ähnliche Substanz, Fritzsche's Reactif, gleichfalls (zwei) Nitrogruppen enthält. Bei der salzartigen Natur der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe bleibt jedoch die Mitbetheiligung des Hydroxyls der Pikrinsäure bei der Reaction nicht ausgeschlossen.

Um die Frage nach dem Wirkungswerth des Hydroxyls der Pikrinsäure hierbei zu entscheiden, kann man wegen der überaus leichten Zerlegbarkeit der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe in ihre näheren Bestandtheile nicht an einen Austausch des Hydroxyls in den fertigen Verbindungen denken. Wir haben daher versucht, in wieweit hydroxylfreie Abkömmlinge der Pikrinsäure ähnliche Doppelverbindungen zu bilden im Stande sind, und haben unsre Erwartung, auch bei mangelndem Hydroxyl ähnliche Verbindungen entstehen zu sehen, am Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) und am Trinitranilin (Pikramid) bestätigt gefunden.

Um die Verbindungen des Pikrylchlorids mit Kohlenwasserstoffen zu erhalten, braucht man nur concentrirte alkoholische Lösungen derselben zusammenzubringen und wenn nöthig einen Theil des Alkohols abzudampfen. Die Verbindungen krystallisiren beim Erkalten in schönen, lebhaft gefärbten, langen Nadeln; sie lassen sich ohne Zersetzung mit wenig Alkohol auswaschen und aus demselben Mittel

umkrystallisiren. Sie enthalten, soweit untersucht, gleiche Moleküle Kohlenwasserstoff und Pikrylchlorid.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt und analysirt:

**Naphtalin-Pikrylchlorid** $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Lange, platte, kanariengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 95—96°.

**Phenanthren-Pikrylchlorid** $C_{14}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Citronengelbe Nadeln. Schmp. 88°.

**Stilben-Pikrylchlorid** $C_{14}H_{12} . C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmp. 70—71°.

**Fluoren-Pikrylchlorid** $C_{13}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln. Schmp. 69—70°.

Bei der Darstellung des Trinitranilins fanden wir Clemm's [1]) Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung, wonach sie orangerothe Nadeln von 179—180° Schmelzpunkt bilden soll, nicht bestätigt. Wir erhielten dicke, gelbe Platten mit schön blauem Flächenschimmer, welche bei 188° schmolzen. Dies stimmt mit der früher von Pisani [2]) gegebenen Beschreibung überein.

Das Pikramid giebt ebenfalls durch Kochen mit in Alkohol gelösten Kohlenwasserstoffen Doppelverbindungen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Pikramids muss man sich vor gleichzeitigem Auskrystallisiren des Letzteren hüten, was man am besten durch einen grossen Ueberschuss an Kohlenwasserstoff vermeidet. Wir haben bisher dargestellt und analysirt:

**Naphtalin-Pikramid** $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Dicke, orangegelbe Säulen. Schmp. 168—169°.

**Anthracen-Pikramid** $C_{14}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Prachtvolle rothe Nadeln. Schmp. 165—170°.

Im Allgemeinen zeigen diese Verbindungen das Aussehen und die Eigenschaften der entsprechenden Pikrinsäureverbindungen, nur sind sie, wie auch zum Theil schon aus der Darstellungsweise folgt, weitaus beständiger als diese. Die Zersetzung findet selbst durch Alkalien und Säuren nur langsam in der Kälte statt; zur vollkommenen Zerlegung erweist sich Erwärmen mit Alkalien am geeignetsten.

Berlin. Org. Laborat. d. Gewerbeakademie.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 444.
[2]) Ann. Bd. 92, 326.

## 111. C. Liebermann und H. Troschke: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Um uns einen besseren Einblick in die complicirte Wirkung des Ammoniaks auf Orcin bei der Orceïnbildung zu verschaffen, sahen wir uns veranlasst, zunächst die einfachere desselben Reagens auf einen gut bekannten Farbstoff genauer zu untersuchen. Diese Reaction ist schon desshalb von Interesse, weil sie bei hydroxylhaltigen Farbstoffen eine ziemlich allgemeine und von anscheinend gleichem Verlauf ist, trotzdem aber und obgleich eins der Produkte dieser Reaction, die „Ammoniakkochenille" seit lange technische Verwendung findet, bisher nur sehr unsicher erforscht wurde.

Die Umwandlung des Alizarins durch Ammoniak ist bereits von Schützenberger und Paraf[1]), die des Purpurins gelegentlich von Stenhouse[2]) und von Schützenberger[3]) untersucht worden. Schützenberger nennt die Produkte zwar Amide, nimmt aber das des Alizarins nach der Formel:

$$C_{20}H_{12}O_6 . NH_3 \text{ oder } 2(C_{20}H_{12}O_6) . 3NH_3$$

zusammengesetzt an, wonach die Verbindung aus Alizarin und Ammoniak ohne Wasseraustritt zu Stande käme. Diese sehr unwahrscheinliche Art der Reaction soll nach ihm auch für die Einwirkung des Ammoniaks auf Querontin und Hämatoïn Platz greifen. — Stenhouse giebt dem Purpurëin die Formel $C_{28}H_{20}N_2O_{10}$, Schützenberger fasst es als eigentliches Amid mit der Formel $C_{20}H_{13}NO_6$ auf.

Es mag hier vorweg bemerkt werden, dass Schützenberger und Paraf's Angaben betreffs des Alizarinamids unrichtig sind, sie haben offenbar mit unreiner Substanz, wie auch aus der Beschreibung derselben hervorgeht, gearbeitet.

Um scharfe Resultate zu erhalten, muss man vor allen Dingen von reinem Alizarin ausgehen. Die Schwierigkeit solches zu beschaffen ist grösser als gewöhnlich angenommen, da käufliches sowohl natürliches wie künstliches Alizarin stark verunreinigt ist. Dieser Umstand kann für alle einschlägigen Arbeiten nicht stark genug betont werden. Wir gingen vom künstlichen Produkt aus und reinigten es in folgender Weise: Käufliches Alizarin wird warm in verdünnter Natronlauge gelöst, kalt von etwa vorhandenem Anthrachinon abfiltrirt und durch die Lösung anhaltend Kohlensäure geleitet, so lange noch ein reichlicher Niederschlag von Alizarinnatron erfolgt. Dieser wird nach Zersetzen mit Säure und Auswaschen von Neuem in Natron gelöst, wie früher mit Kohlensäure behandelt und mit dem Nieder-

[1]) Bullet. soc. industr., T. XXXI, p. 503.
[2]) Annalen Bd. 130, 337.
[3]) Bull. soc. chim. [2], IV, p. 12.

schlage dieselbe Operation ein drittes Mal wiederholt. Das so vom Purpurin befreite Alizarin wird dann durch wiederholtes Auskochen mit überschüssigem Barytwasser von Monooxyanthrachinon befreit; aus dem zurückbleibenden Alizarinbarium kann nun leicht völlig reines Alizarin erhalten werden.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin haben wir meist bei Temperaturen zwischen 150 und 200° einige Stunden verlaufen lassen, bei längerer Dauer des Versuchs erreicht man auch bei 100° denselben Zweck. So lange nicht sehr concentrirte Lösungen angewandt werden, entsteht in der Reaction fast nur ein einziges Produkt. Dieses fällt auf Zusatz von Säure zur purpurnen Lösung in rothbraunen Flocken aus. Um von etwas unverändertem Alizarin sowie von Spuren eines zweiten Einwirkungsprodukts zu trennen, wird der Niederschlag mit Barytwasser behandelt, wobei nur das Baryumsalz der neuen Verbindung mit blauer Farbe in Lösung geht. Die Lösung wird wieder mit Säure gefällt, und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem schiesst die Verbindung in hübschen braunen, nach dem Trocknen metallglänzenden Nadeln an. Sie sind in Alkohol mit braungelber Farbe verhältnissmässig leicht löslich, werden von Alkalien und alkalischen Erden schon in der Kälte mit Purpurfarbe reichlichst gelöst, schmelzen unscharf bei 250—260° und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_3$ (Gef. C = 70.41 und 70.04, ber. 70.29; H = 3.80 und 3.89, ber. 3.87; N = 5.72; 5.58 und 5.94, ber. 5.86). Sie ist also entstanden nach der Gleichung

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_9NO_3 + H_2O.$$

Die empirische Formel lässt es zweifelhaft, ob in der neuen Verbindung ein OH des Alizarins gegen $NH_2$ oder ein O der Chinongruppe gegen NH ausgetauscht ist, ob ihr also die rationelle Formel:

$$C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\\O''_2\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\O\\NH\end{matrix}\right.>$$

zukommt. Wir haben festgestellt, dass erstere Formel die richtige ist.

Dies geht schon aus der Zusammensetzung des durch Kochen mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Baryumsalzes hervor, welche $(C_{14}H_8NO_3)_2Ba$ (gef. 21.88 pCt. Ba, ber. 22.35 pCt.) ist und nur ein OH in der Verbindung nachweist, während die zweite Formel zwei durch Baryum ersetzbare Wasserstoffatome und daher fast die doppelte Menge Baryum enthalten müsste. Die übrigens geringe Abweichung der gefundenen von der berechneten Zahl erklärt sich durch die Beobachtung, dass das Baryumsalz selbst bei vorsichtigem Verdunsten seiner Lösung Kohlensäure unter Zerlegung des Salz in kohlensauren Baryt und freie Säure anzieht.

Einen weiteren Beweis für diese Constitution bietet die Zersetzung der Substanz durch salpetrige Säure in heisser, alkoholischer Lösung. Sie geht dabei unter Stickstoffentwicklung vollständig in Oxyanthrachinon über, welches mit dem früher von dem Einen von uns beschriebenen [1]) vollkommen identisch ist. Dasselbe wurde durch alle seine Reactionen [2]) und durch die Analyse (gef. 74.66 pCt. C. und 3.68 pCt. H, ber. 75.00 pCt. C und 3.57 pCt. H) erkannt. Die Entstehung von Oxyanthrachinon lässt sich nur nach der ersten Formel erklären, wo sie nach dem Chema:

$$C_{14}H_7\begin{cases}NH_2\\OH\\O_2\end{cases} + NO_2H + H_2 = N_2 + 2H_2O + C_{14}H_6\begin{cases}OH\\O_2\end{cases}$$

verläuft. Die neue Substanz ist demnach als Alizarinamid oder Amidooxyanthrachinon zu bezeichnen.

Verdünnte, alkalische Lösungen des Alizarinamids werden beim Kochen nicht verändert, beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Bei einstündigem Erhitzen mit Stangenkali und wenig Wasser auf 160° war jedoch erst der kleinere Theil in dieses umgewandelt. Sehr glatt erhält man Alizarin durch die Einwirkung gewöhnlicher, reiner Salzsäure. Diese löst beim Kochen ziemliche Mengen des Amids unverändert auf, erhitzt man aber auf 250°, so wird reines Alizarin gebildet [3]), welches das Rohr in langen, orangerothen, sublimirtem Alizarin ähnlichen Nadeln erfüllt [4]).

Aus den Analysen, welche Stenhouse zu seiner oben erwähnten Formel des Purpureïns führten (gef. 65.36 und 65.22 pCt. C; 4.01 und 4.02 pCt. H und 4.62 und 4.58 pCt. N) lässt sich schliessen, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf Purpurin im Wesentlichen in derselben Weise wie beim Alizarin verläuft, so dass nach der Gleichung

$$C_{14}H_8O_5 + NH_3 = C_{14}H_9NO_4 + H_2O$$

Purpurinamid oder Amidobioxyanthrachinon (ber. 65.88 pCt. C, 3.53 pCt. H und 5.49 pCt. N) entsteht. Auch in den Eigenschaften zeigt diese Verbindung mit dem Alizarinamid vollkommene Analogie. Der etwas zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt erklärt sich aus einer

---

[1]) Diese Berichte IV, 108 und V, 868.

[2]) Oxyanthrachinon krystallisirt am charakteristischsten in gelben, seidegläzenden Nadeln aus wenig kochendem Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt nicht wie Böttger und Petersen (Ann. 166, 151) angeben bei 202°, vielmehr findet noch bei 285° kein Schmelzen statt.

[3]) An solchen Krystallen gelingt es den Schmelzpunkt des Alizarins zu ca. 275° festzustellen.

[4]) Auch die beiden bekannten Diamidoanthrachinone lassen sich so mittelst Salzsäure besser als durch die Kalischmelze in Dioxyanthrachinone überführen. Diese Reaction beabsichtige ich demnächst zur Feststellung der Constitution der Binitroanthrachinone ausführlicher zu studiren. L.

geringen Beimengung von Purpurin, welches durch die von Stenhouse eingeschlagene Reinigungsmethode nicht entfernt werden konnte.

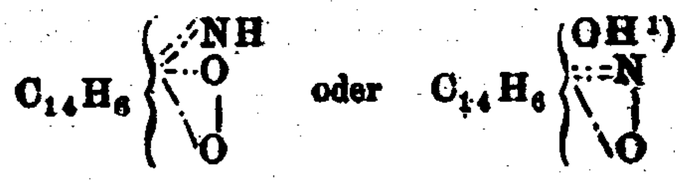
Beschickt man die Röhren, in denen Alizarin der Einwirkung des Ammoniaks unterliegt, nicht mit einer Lösung des Ammoniumsalzes, sondern mit grösseren Mengen flockig gefällten Alizarins unter Zusatz von starkem Ammoniak, so wird neben dem vorwiegend entstehenden ersten ein zweites Produkt gebildet, welches sich im Rohr in dunklen Krystallnadeln abscheidet, während Alizarinamid gelöst bleibt. Wir erwarteten anfangs das Alizarindiamid (Diamidoanthrachinon) vor uns zu haben, wofür auch die Stickstoffbestimmung der Substanz sprach. (Gef. 11.5 pCt. N, ber. 11.67 pCt.). Sie erwies sich jedoch als eine Ammoniakverbindung, da sie beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, beim Erwärmen mit Salzsäure und beim Trocknen auf 120° Ammoniak verliert. Nach Digestion mit verdünnter Salzsäure hat die Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_2$ (gef. 6.57 und 6.48 pCt. N; 75.58 pCt. C und 3.58 pCt. H, ber. 6.33 pCt. N, 76.01 pCt. C und 3.17 pCt. H). Sie ist also entstanden nach der Gleichung

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + 2H_2O$$

oder aus Alizarinamid als Zwischenprodukt durch Wasseraustritt:

$$C_{14}H_9NO_3 - H_2O = C_{14}H_7NO_2.$$

Sie krystallisirt in der vorigen Verbindung sehr ähnlichen Formen. Sie ist kaum löslich in Ammoniak, verdünnte Alkalien lösen sie in der Kälte wenig, bei Wasserbadhitze stark mit Purpurfarbe auf. Säuren fällen sie aus dieser Lösung in rothen, dem Alizarinamid gleichenden Flocken. Aber beim Behandeln mit Barytwasser geben letztere kein lösliches, sondern ein dunkelviolettes, unlösliches Baryumsalz. Die Verbindung, welche wir vorläufig Alizarinimid nennen, kann entweder



constituirt sein, worüber spätere Versuche entscheiden müssen.

Dem Alizarin ganz ähnlich verhält sich die isomere Chrysophansäure, indem sie unter denselben Verhältnissen eine in Ammoniak mit Purpurfarbe lösliche und eine schön krystallisirte unlösliche Verbindung bildet. Die in Lösung befindliche, stickstoffhaltige Säure lässt sich sowohl von der Chrysophansäure als der auskrystallisirten Substanz durch ihre Löslichkeit in Barytwasser trennen. Wahrscheinlich ist diese Verbindung, die wir noch nicht analysirt haben, ein isomeres Amidooxyanthrachinon, während die Krystalle ein dem Aliza-

[1]) Die Formeln sind wahrscheinlich zu verdoppeln.

rinhmid analoges Verhalten zeigen. Vor Kurzem hat auch Skraup[1]) eine wahrscheinlich hiermit identische Veränderung der Chrysophansäure durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

## 112. David Mc. Creath: Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin und Derivate desselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIII; eingegangen am 24. März.)

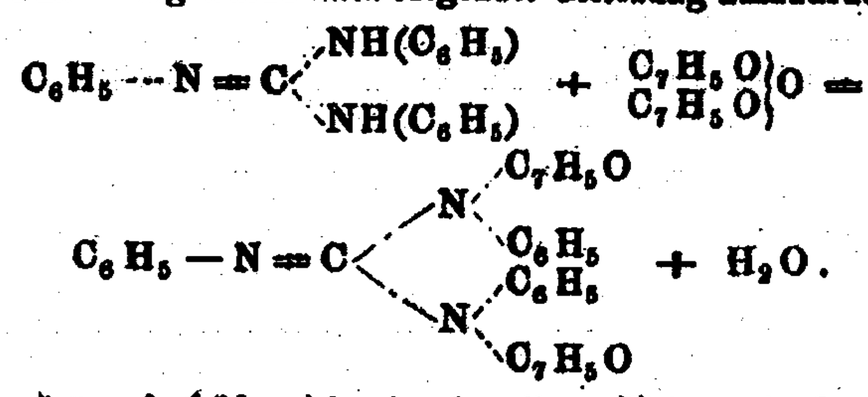
Ich habe vor kurzem der Gesellschaft mitgetheilt, dass ich bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Guanidin einen substituirten Harnstoff erhalten habe nach folgender Gleichung

$$CH_5N_3 + (C_7H_5O)_2 . O = H_3N + CH_2(C_7H_5O)_2N_3O.$$

Bei der weiteren Untersuchung dieser Umsetzung habe ich gefunden, dass, wenn man Säureanhydride auf substituirte Guanidine einwirken lässt, man nicht Harnstoffe, sondern weiter substituirte Guanidine bekommt. An Stelle des Ammoniak bildet sich hier Wasser als Nebenprodukt.

Gleiche Moleküle von Benzoësäureanhydrid und Triphenylguanidin wurden in einem zugeschlossenem Rohr auf 100° mehrere Stunden lang erhitzt. Es bildete sich eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrte. Diese löste sich vollständig in Alkohol und beim Erkalten der Lösung schieden sich Blätter ab, die bei 185° schmelzen. Die Substanz war durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen und erwies sich nach der Analyse als Dibenzoyltriphenylguanidin.

Die Umsetzung würde nach folgender Gleichung auszudrücken sein.



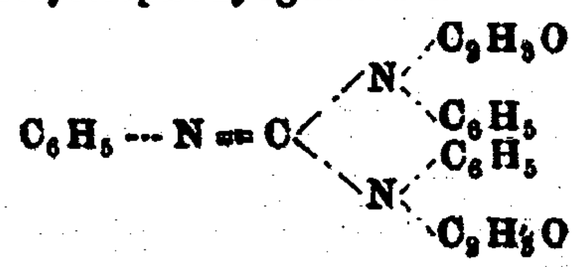
Essigsäureanhydrid wirkt in derselben Weise mit der grössten Leichtigkeit auf Triphenylguanidin ein. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel ausschied, welches aber beim Kochen bald erstarrte.

Um die Substanz rein zu erhalten wurde sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet alsdann prachtvoll ausgebildete, sehr glänzende

---

[1]) Wiener Akad. Berichte Bd. 70, 240.

Krystalle, die bei 131° C. schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure liefert die Substanz Triphenylguanidin und Essigsäure. Die Analyse zeigte, dass Diacetyltriphenylguanidin



entstanden war. Aus der Formel dieser Substanzen sieht man, dass sie Guanidine sind, in welchen sämmtliche vertretbaren Wasserstoffatome durch einwerthige Gruppen ersetzt sind.

Ich liess ferner Benzoësäureanhydrid auf Diphenylguanidin einwirken und erhielt eine halbflüssige Masse, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen Krystalle gehören dem monoklinischen System an und schmelzen bei 102°.

Bei der Analyse zeigte sich, dass hier zwei der vertretbaren Wasserstoffe durch Benzoyl ersetzt waren, dass also Dibenzoylguanidin entstanden war.

Essigsäureanhydrid scheint in derselben Weise auf Diphenylguanidin einzuwirken. Ich beabsichtige noch diese Reaction auf andere Amine auszudehnen, zunächst auf das Urethan. Ich habe das Urethan zu meinen Versuchen aus Ammoniak und Chlorkohlensäureäthyläther dargestellt und will hier gleich vorläufig bemerken, dass der Schmelzpunkt desselben, über den ich keine genaue Angabe gefunden habe, bei 47—50° liegt.

---

## 113. Rudolf Benedikt: Ueber die Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Metaamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. März.)

Löst man die bei 173° C. schmelzende Metaamidobenzoësäure (1 Mol.) in Alkohol auf und trägt nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky Jod (2 Mol.) und die nöthige Menge Quecksilberoxyd abwechselnd in kleinen Portionen ein, so bildet sich bald viel Jodquecksilber, während die Flüssigkeit gleichzeitig eine schöne, hochrothe Färbung annimmt. Die gebildeten Jodprodukte lassen sich, wie ich nach einigen Versuchen fand, am besten so gewinnen, dass man nach beendigter Reaction den Alkohol verjagt, die rückständige Masse mit einer verdünnten Sodalösung auszieht und die filtrirten, tief rothen Auszüge mit Salzsäure fällt.

Man erhält dadurch einen violetten Niederschlag, in welchem man unter dem Mikroskop lange, farblose Nadeln und rothe, amorphe Flocken erkennt. Zur Trennung dieser beiden Substanzen kann man

entweder ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol oder ihre verschiedene Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung benützen.

1) Kocht man das Rohprodukt in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, mit Benzol aus und filtrirt siedend heiss, so scheiden sich aus dem Filtrate sehr schnell Nadeln aus, die noch röthlich gefärbt sind. Es ist indess bei der nur geringen Löslichkeit der Verbindung in Benzol schwer, selbst nach oft wiederholten Auskochungen, deren ganze Menge zu erhalten. Die Färbung lässt sich ihnen durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle grösstentheils benehmen. Die so entfärbte, weingeistige Lösung wird, um die Krystalle wieder zu erhalten, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die herausfallenden, glänzenden Nädelchen bilden dann ein voluminöses, verfilztes Haufwerk.

2) Aus der rothen, alkoholischen Lösung des Rohproduktes fällt auf Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung zuerst die gefärbte Verbindung und hierauf erst die nadelförmig krystallisirte. Eine, wenn auch ziemlich mühselige, fractionirte Fällung dieser Art, wobei die dunkel gefärbten Niederschläge immer wieder unter Alkohol mit der nur gerade zureichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, und die Filtrate vom Bleisulfat wieder mit einer unzureichenden Menge Bleizucker gefällt wurden, lieferte zuletzt einen dunkel gefärbten Bleiniederschlag und eine nur noch schwach gefärbte, alkoholische Lösung der krystallisirten Substanz. Aus der letzteren wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und das mit Wasser angemessen verdünnte Filtrat gab dann die schon erwähnten Nadeln.

Die Analyse derselben führt nach dem Trocknen der Substanz bei 110° C. zur Formel einer

Dijodamidobenzoësäure $C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$.

| Gefunden. | | Berechnet für $C_7H_5J_2NO_2$. | |
|---|---|---|---|
| C | 20.97 | C | 21.59 |
| H | 1.56 | H | 1.28 |
| N | 3.61 | N | 3.59 |
| J | 64.95 | J | 65.32 |
| | | O | 8.22 |
| | | | 100.00. |

Die oft mehrere Linien langen Nadeln dieser Verbindung sind in Wasser ganz unlöslich, in Benzol schwer, in Alkohol, Aether, kohlensauren und ätzenden Alkalien sehr leicht löslich. Beim Schmelzen werden sie zersetzt.

Durch Vermischen der alkoholischen Lösung dieser Säure mit einer alkoholischen Kalilösung oder auch durch Behandlung der Säure mit kohlensaurem Kali erhält man ein in langen, seideglänzenden,

schwach gefärbten Nadeln krystallisirtes Salz, dessen Metallgehalt die obige Formel bestätigt.

| Gefunden. | | Berechnet für $C_7H_4J_2KNO_2$. | |
|---|---|---|---|
| K | 9.21 | K | 9.15 |

## Dijodazobenzoësäure.

Für den rothen, amorphen Körper, der sich, wie beschrieben, in eine Bleiverbindung verwandeln lässt, aus welcher er durch Zerreiben derselben unter Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, Filtriren und Fällen mit Wasser wieder in rothen Flocken gewinnbar ist, unter denen dann das Mikroskop keine fremden Substanzen mehr erkennen lässt, fand ich Zahlen, welche am nächsten einer Dijodazobenzoësäure entsprechen.

| Gefunden. | | Berechnet für $C_6H_3J\left\{\begin{matrix}\text{---}\overset{\text{II}}{N_2}\text{---}\\ COOH\ \ COOH\end{matrix}\right\}C_6H_3J$. | |
|---|---|---|---|
| C | 33.06 | C | 32.18 |
| H | 1.70 | H | 1.54 |
| N | 6.23 | N | 5.37 |
| J | 47.65 | J | 48.65 |
| | | O | 12.26 |
| | | | 100.00. |

Es charakterisirt das Verhalten fast aller Azosäuren, dass sie amorph, in Alkalien und concentrirten Säuren leicht löslich sind, und bei Behandlung mit Natriumamalgam Hydrazosäuren liefern, die sich in alkalischer Lösung an der Luft in Azosäuren zurückverwandeln.

Auch diese rothe Substanz verhält sich ganz analog. Sie löst sich in Alkalien mit intensiv rothbrauner, in Salzsäure mit schön blauer Farbe auf. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam wird die alkalische Lösung schnell weingelb, nimmt aber an der Luft sofort wieder eine braunrothe Farbe an. Beim Neutralisiren mit Salzsäure entsteht dann ein dunkler, jodfreier Niederschlag.

Diese Azosäure macht ferner nur einen geringen Theil der Produkte aus, welche beim Jodiren der Metaamidobenzoësäure erhalten werden, und es darf angenommen werden, dass die Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf diese Säure nach folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$1)\ \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\ COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Metaamidobenzoësäure.}} + 2J_2 + HgO = \underbrace{C_6H_3J_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Dijodmetaamidobenzoësäure.}} + H_2O + HgJ_2$$

$$2)\ \underbrace{2C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\ COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Metaamidobenzoësäure.}} + 4J_2 + HgO = \underbrace{\begin{matrix}C_6H_3J\left\{\begin{matrix}COOH\\ \text{---}\overset{\text{II}}{N_2}\text{---}\end{matrix}\right.\\ C_6H_3J\left\{\begin{matrix}\text{---}\\ COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{Dijodazobenzoësäure.}} + 2H_2O + 3HgJ_2$$

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

## 114. Gotthold Kühnemann: Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin.

(Vorgetragen vom Verfasser unter Präsentation der gewonnenen Körper in der Sitzung vom 22. März 1875.)

Die Auffindung des krystallisirenden Zuckers in der ungekeimten Gerste hat mehr Schwierigkeiten als der Nachweis dieses Zuckers in der gekeimten Gerste, weil in der ungekeimten Gerste noch andere organische Substanzen enthalten sind, insbesondere eine eigenthümliche von mir aufgefundene, welche in reinem Wasser schwer löslich ist, durch die Keimung aber eine Veränderung erleidet; ferner eine zweite Substanz, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt wird; endlich eine in wässeriger Lösung nicht flüchtige, organische Säure. Alle diese Substanzen sind der Isolirung des krystallisirenden Zuckers sehr hinderlich. Der erste Körper, welcher in Wasser schwer löslich ist, hat die Eigenschaft, nach links zu polarisiren [1]) und unterscheidet sich schon hierdurch vom Dextrin. Durch diese Polarisation [2]) wird übrigens der in der ungekeimten Gerste enthaltene krystallisirende und nach rechts polarisirende Zucker unter gewissen Umständen völlig verdeckt, was jedoch durch meine Untersuchungsmethode vollständig verhindert wird. Noch bemerke ich, dass der erste nach links polarisirende und in Wasser schwer lösliche Körper in getrocknetem Zustande ein dem Dextrin ganz ähnliches Aeussere, aber andere optische und chemische Eigenschaften, namentlich auch eine andere chemische Zusammensetzung als das Dextrin hat. Auch der zweite in Wasser leicht lösliche Körper kann mit Dextrin verwechselt werden.

Auf die Darstellung und die specielleren Eigenschaften des Sinistrin und auf noch andere organische Körper der ungekeimten Gerste werde ich weiterhin zurückkommen.

### a) Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker.

Die Untersuchung auf Zucker wird nach demselben Verfahren, wie Heft 4, Seite 203 fg. dieser Berichte betreffs des krystallisirenden Zuckers der gekeimten Gerste von mir schon ausführlich beschrieben worden ist, ausgeführt. Der nach dieser Methode aus ungekeimter, getrockneter Gerste kalt bereitete, alkoholische Auszug, welcher mit Aether und Wasser in den angegebenen Verhältnissen gemischt worden

---

[1]) Ich nenne diesen, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ablenkenden Körper Sinistrin von *sinister* im Gegensatz zum Dextrin, welches seinen Namen von seiner Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts abzulenken, erhalten hat.

[2]) Sämmtliche Polarisationsversuche sind mit dem verbesserten Ventzke-Soleil'schen Saccharimeter ausgeführt worden.

ist, scheidet nach kurzer Zeit das Wasser, in welchem durch Schütteln der alkoholisch-ätherischen Mischung der Zucker aufgelöst ist, klar ab. Diese wässerige Lösung zeigt ein anderes Verhalten, als dieselbe wässerige Lösung aus gekeimter Gerste. Die aus ungekeimter Gerste gewonnene, wässerige Lösung polarisirt zwar auch nur nach rechts, reducirt jedoch die Kupferprobelösung nicht, was aber sogleich geschieht, wenn ein Theil dieser wässerigen Lösung, mit wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Kupferprobelösung versetzt, wieder erhitzt wird, worauf die bekannte rothe Kupferoxydulreduction entsteht.

Die ungekeimte Gerste enthält demnach nur einen nach rechts polarisirenden, die Kupferprobelösung nicht reducirenden, jedoch krystallisirenden Zucker.

Hierdurch unterscheidet sich die ungekeimte Gerste von der gekeimten, in welcher ein Theil des krystallisirenden Zuckers durch die in längerer Zeit erfolgte Einwirkung des Wassers und der schon in der ungekeimten Gerste vorhandenen organischen Säure, sowie durch die in Folge des Keimungsprocesses erhöhte Temperatur in unkrystallisirbaren Zucker, welcher die Kupferprobelösung reducirt, umgesetzt wird, weshalb die gekeimte Gerste zwei verschiedene Zuckerarten enthält.

Dieselbe Umsetzung des krystallisirenden Zuckers tritt auch ein, wenn man den kalt bereiteten, alkoholischen Auszug der ungekeimten Gerste heiss verdampfen lässt, oder den Alkohol abdestillirt.

Dies sind die Ursachen gewesen, dass man bei allen bisherigen Analysen sowohl der gekeimten als auch der ungekeimten Gerste einen Körper gefunden hat, welcher die Kupferprobelösung reducirte und theils für Dextrin, theils für Traubenzucker gehalten wurde. Auch sind beide Körper bisher als fertig gebildet, Dextrin in den ungekeimten Cerealien und Dextrin mit Zucker zusammenvorkommend in den gekeimten Cerealien angenommen worden.

Um bei der Untersuchung auf chemischem Wege Veränderungen des krystallisirenden Zuckers zu vermeiden, habe ich den kalt bereiteten, alkoholischen Gerstenauszug in den angegebenen Verhältnissen mit Aether gemischt und dann kalt mit Wasser geschüttelt, welches sich schnell klar abscheidet, aber eine Spur organischer Säure enthält, die jedoch kalt in kurzer Zeit auf den krystallisirenden Zucker nicht umsetzend einwirkt.

Ueberdies muss vor dem Erwärmen und Eindampfen der wässerigen Lösung, welche ausser einer sehr geringen Menge anderer organischer Körper nur krystallisirenden Zucker enthält, etwas Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugesetzt werden.

Die zu meinen Versuchen verwendete Gerste (schlesische Gerste) war unter meiner Aufsicht auf meinen landwirthschaftlichen Versuchs-

anlagen erbaut und bei trockener, günstiger Witterung eingeerntet worden und waren sämmtliche Körner derselben vollständig ungekeimt. Hierauf kommt es hauptsächlich an, um zu entscheiden, ob überhaupt in der ungekeimten Gerste Zucker enthalten sei, weil in dem Getreidesamen, welcher auf dem Felde während der Aberntung wiederholt nass und trocken geworden, der Keimungsprocess häufig schon eingeleitet ist und dann die Untersuchung der ungekeimten Getreidearten auf Zucker unrichtige Resultate giebt, was auch in dem Falle, wenn man zu diesen Untersuchungen das gewöhnliche, im Handel vorkommende Mehl von dem Getreidesamen verwendet, eintreten kann.

Ferner ist die frisch geerntete, lufttrockene Gerste nicht, wie üblich, unter Mühlsteinen gemahlen, sondern sofort vollständig fein gestossen worden, um jede Erwärmung zu vermeiden, wodurch leicht Veränderungen der in der Gerste enthaltenen organischen Stoffe herbeigeführt werden können. Das so erhaltene Gerstenpulver habe ich gleichmässig gemischt und hiervon zu meinen Versuchen verwendet.

Aus meinen Untersuchungen geht hervor und kann durch Wiederholung derselben jederzeit bewiesen werden, dass nicht nur in der gekeimten Gerste, wie ich schon in der Abhandlung Heft 4 S. 205 dieser Berichte nachgewiesen habe, sondern auch bereits in der ungekeimten Gerste Zucker fertig gebildet enthalten ist, obgleich man bisher behauptet hat, dass der Zucker erst bei der Keimung sich bilde.

Mitscherlich, Horsford, Oudemans, Lermer u. A. konnten keinen Zucker in der ungekeimten Gerste finden. W. Stein behauptet dagegen, dass auch in der gekeimten Gerste überhaupt kein Zucker sei und will, obgleich er die Anwesenheit des Dextrin quantitativ berechnete, dennoch keine Reduction der Kupferprobelösung gefunden haben. Derselbe liess auch ausser Acht, dass Rohrzucker die Kupferprobelösung überhaupt nicht reducirt.

Was den nicht allein in der gekeimten, sondern auch in der ungekeimten Gerste enthaltenen krystallisirenden Zucker anlangt, so findet man zwar in der gekeimten Gerste mehr von diesem Zucker als in der ungekeimten und könnte man daraus wohl leicht folgern, dass sich demnach der krystallisirende Zucker bei der Keimung bilde, was indess nicht der Fall ist, denn jene Vermehrung des Zuckers in der gekeimten Gerste kommt einfach daher, dass mehr als 12 pCt. andere in der ungekeimten Gerste vorhandene organische, nicht zuckerartige Körper durch die Keimung theils in die Keime übergegangen und theils als Kohlensäure ausgeschieden sind, wodurch auch, wie allbekannt, eine innere Structurveränderung der Körner und bedeutende Gewichtsverluste derselben stattfinden. Somit kann sich auch der Zucker in der gekeimten Gerste leichter und schneller lösen als

in der ungekeimten und erklärt sich hieraus zugleich der der gekeimten Gerste eigenthümliche süsse Geschmack, den die ungekeimte dennoch, obgleich in derselben der Zucker schon fertig gebildet ist, nicht besitzt, indem die in dieser Gerste enthaltenen organischen Körper, insbesondere das Sinistrin, welches in Wasser fast unlöslich ist, der Auflöslichkeit des Zuckers hinderlich sind und zur Verdeckung des süssen Geschmacks beitragen.

### b) Untersuchung auf Dextrin.

Das mit starkem Alkohol wiederholt ausgezogene Gerstenpulver wird getrocknet und ein Theil hiervon mit drei Theilen kalten, destillirten Wassers angerührt, unter öfterem Umrühren eine Stunde kalt digerirt und dann zum Ablaufen auf einen Filter gebracht. Die Filtration geht etwas langsam vor sich, aber klar. Wenn der Zucker vorher aus der Gerste mit 95 pCt. Alkohol gut ausgezogen ist, so polarisirt die filtrirte, wässerige Lösung nicht nach rechts. Dieselbe Lösung, in der sich ein ziemlicher Theil der anorganischen Salze, welche in der Gerste vorhanden sind, mit aufgelöst befindet, insbesondere phosphorsaures Kali, wird mit einem kleinen Ueberschuss Barythydrat versetzt, wodurch eine starke Fällung hauptsächlich von phosphorsaurem Baryt entsteht. Die hiervon abfiltrirte Lösung wird, wie Heft 4 S. 205 fg. dieser Berichte speciell angegeben ist, mit absolutem Alkohol weiter versetzt und dadurch, wie bei der gekeimten Gerste, eine weisse Fällung verschiedener Substanzen bewirkt, was ich weiterhin näher darthun werde.

Die wässerige Lösung dieser Fällung polarisirt, wenn dem Gerstenpulver der Zucker vollständig entzogen war, nicht nach rechts, reducirt auch die Kupferprobelösung beim Erhitzen mit derselben nicht roth, sondern es entsteht dabei nur eine schmutzig gelbe Trübung, weshalb die mit Alkohol gefällte Substanz kein Dextrin ist, denn bekanntlich versteht man unter Dextrin einen nicht stickstoffhaltigen, organischen, gummiartigen Körper, welcher in concentrirter, wässeriger Lösung durch Alkohol stark gefällt wird und die Eigenschaft hat, stark nach rechts zu polarisiren und schon in verdünnter Lösung die Kupferprobelösung beim gelinden Erwärmen damit schön roth zu reduciren.

Nach der Angabe von Oudemans, W. Stein, Lermer u. A. soll nicht allein der wässerige Auszug, sondern schon der mit starkem Alkohol gemachte Auszug der Gerste Dextrin aufgelöst enthalten, welches von denselben Chemikern auch quantitativ (s. tabellarische Uebersicht Heft 4, S. 204. dieser Berichte) nach Procenten bestimmt wurde. Dies muss ich jedoch vollständig in Abrede stellen, denn behandelt man den starken, alkoholischen Gerstenauszug in der Weise, wie Heft 4 Seite 203 dieser Berichte von mir angegeben ist, mit Aether

und Wasser, so müsste das Dextrin, wenn solches darin gelöst wäre, sich dem alkoholisch-ätherischen Gerstenauszuge durch Schütteln desselben wieder entziehen lassen und somit vom Wasser aufgenommen werden. Die auf diese Weise bereitete, wässerige Lösung reducirt jedoch die Kupferprobelösung nicht, folglich enthält dieselbe weder umgesetzten Zucker noch Dextrin. Es ist aber in dem alkoholischen Auszuge der Gerste ausser dem Zucker und der ölartigen Fettsubstanz nebst einer Spur organischer Säure ein wie Dextrin aussehender Körper in sehr geringer Menge mit enthalten, der indess kein Dextrin ist, denn er ist in Wasser unlöslich.

Die Anwendung des Aethers bei der Heft 4 Seite 203 fg. dieser Berichte von mir näher beschriebenen Untersuchungsmethode der Getreidearten auf Zucker und Dextrin ist deshalb nöthig, weil dadurch gleichzeitig die in einer nicht unbedeutenden Menge in der Gerste vorhandene ölartige Fettsubstanz in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit vollständig gelöst bleibt und sich dem Wasser nicht milchig beimischt, welche Trübung bei der Prüfung störend auf die Kupferprobelösung und auf die Polarisation einwirken würde. Und dieser Umstand ist der Grund gewesen, warum ich gerade diese Untersuchungsart wählte, obgleich ich auch nach einer anderen, einfacheren Methode den krystallisirenden Zucker dargestellt habe.

Durch diese Versuche hat sich nun herausgestellt, dass weder in der normal gekeimten noch in der ungekeimten Gerste Dextrin enthalten ist, wohl aber krystallisirender Zucker und noch verschiedene andere organische Körper, in der ungekeimten Gerste vorzüglich Sinistrin. Es beruhen daher die bisherigen Angaben hierüber in den verschiedenen Lehrbüchern der Chemie, Physiologie und Technologie, sowie in den Encyclopädien auf Irrthümern, die bei der Wichtigkeit und dem allgemeinen Interesse, welches der Keimungsprocess der Cerealien und deren Bestandtheile namentlich als Nahrungsmittel, sowohl in trocknem als auch in flüssigem Zustande (Bier u. s. w.) haben, einer Berichtigung bedürfen.

Ueber die quantitative Bestimmung des Zuckers, sowie über die anderen in der gekeimten und ungekeimten Gerste noch vorhandenen organischen Körper werde ich später sprechen.

## 115. E. Widnmann: Zur Kenntniss der Nitrobenzoësäuren.

(Mitgetheilt von E. Erlenmeyer.)

(Eingegangen am 27. März.)

Im Jahre 1861 hatte ich[1]) gefunden, dass Amidobenzoësäure, welche nach dem von L. Ernst[2]) angegebenen Verfahren dargestellt war, beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil liefert. Nachdem nun Griess[3]) mitgetheilt hatte, dass die nach der Methode von Ernst dargestellte Nitrobenzoësäure ein Gemenge von Ortho- (1 . 2) und Meta-(1 . 3)nitrobenzoësäure ist, und demnach wohl auch die aus der ursprünglichen Nitrosäure erhaltene Amidosäure ein Gemenge aus Ortho- und Metaverbindung sein musste, war es mir interessant, zu ermitteln, ob nicht am Ende nur die Orthoamidobenzoësäure bei meinem oben erwähnten Versuch die Muttersubstanz des Chloranils gewesen sei.

Ich veranlasste deshalb Hrn. E. Widnmann, reine Ortho- und reine Metanitrobenzoësäure nach dem Verfahren von Griess darzustellen, um die daraus gewonnenen Amidosäuren auf ihr Verhalten zu chlorsaurem Kali und Salzsäure zu prüfen. Bei einem Versuch mit 100 Grm. Nitrirungsprodukt der Benzoësäure erwies sich die Griess'sche Trennungsmethode als zu umständlich, um auf grössere Mengen von Material mit Vortheil angewendet zu werden. Ich schlug deshalb Hrn. Widnmann vor, zu versuchen, das rohe Nitrirungsprodukt durch Decken mit kaltem Wasser in seine Gemengtheile zu trennen. Die ablaufenden Flüssigkeiten wurden sehr häufig durch Abdampfen und Prüfen des Rückstandes auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Im Allgemeinen enthielten die ersten Filtrate die niedrigst schmelzenden Produkte, die beobachteten Schmelzpunkte schwankten zwischen 119° und 147°. Trotzdem dass die Rückstände der Filtrate, deren Schmelzpunkte nicht mehr als um 5° differirten, einer neuen Auswaschung unterworfen wurden, liessen sich doch keine Fraktionen von scharfen Schmelzpunkten erzielen.

Nachdem nun das Auslaugen einer grossen Quantität Rohprodukt lange Zeit fortgesetzt worden war, zeigte sich der Rückstand aus einem Gemenge von 1—1½ Mm. grossen Kryställchen von rhomboëdrischem Habitus und feinem Pulver bestehend, das sich leicht durch Abschlämmen mit kaltem Wasser entfernen liess. Die gröberen Kryställchen konnten nur in der Art durch Umkrystallisiren wieder gewonnen werden, dass man die kalt gesättigte Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess. Die so gewonnene Substanz war, wie die

---

1) Ztschr. Chem. 1861, 674.

2) Daselbst 1860, 477.

3) Liebig's Annalen 166, 129. Griess hat dieselbe Methode wie Ernst angewendet, ohne die Angabe von Ernst, Ztschr. 1860, 477, zu kennen.

Stickstoffbestimmung erwies, in der That Mononitrobenzoësäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 139° uncorr., sie sublimirte schon bei der Wärme des Wasserbades, und das Sublimat und der Rückstand zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 139°, so dass man wohl die Substanz für homogen halten darf.

Zur Gewinnung von Orthonitrobenzoësäure wurde nun das Verfahren von Beilstein und Kuhlberg [1]), Oxydation von Orthonitrozimmetsäure, anzuwenden versucht, die Ausbeute war aber sehr wenig befriedigend. Es wurde deshalb die Methode von Weith [2]) zur Oxydation von Orthoverbindungen auf Orthonitrotoluol in Anwendung gebracht. Obgleich die Oxydation sehr langsam von statten geht, so ist die Ausbeute doch befriedigend. Die so erhaltene Orthosäure schmolz bei 143°, ein daraus dargestelltes Sublimat wie der Rückstand hatten genau denselben Schmelzpunkt. Ich will noch bemerken, dass die verschiedenen Schmelzpunktsbestimmungen mit demselben Thermometer und unter sonst gleichen Umständen angestellt aber nicht corrigirt wurden.

Hr. Widnmann hat auch für die Untersuchung über Chloranil- resp. Chinonbildung Paranitrobenzoësäure aus Paranitrotoluol dargestellt und deren Schmelzpunkt bei 238° gefunden.

Zur Veröffentlichung dieser Notiz bin ich, wie man leicht errathen wird, durch die Mittheilung veranlasst worden, welche F. Fittica in dem 4. Heft dieser Berichte (VIII, 252) über die Nitrobenzoësäure gemacht hat. Ich möchte damit vor Allem Hrn. Widnmann das Recht wahren, seine Untersuchungen fortzusetzen, dann aber möchte ich auch, um den Beweis „der Unhaltbarkeit der jetzigen Vorstellung über die Seitenketten im Benzol“ noch zu suspendiren, auf zwei Punkte aufmerksam machen, die vielleicht auf kürzerem Wege zur Erklärung der verschiedenen von Fittica zum Theil zusammengestellten, zum Theil selbst gemachten Beobachtungen führen:

1) es ist möglich, dass bei der Nitrirung der Benzoësäure neben Ortho- und Meta- auch eine gewisse Menge Paranitrobenzoësäure entsteht.
2) Es ist möglich, dass die verschiedenen Nitrobenzoësäuren ähnliche Combinationen bilden, wie z. B. Benzoësäure und Zimmetsäure, Palmitin- und Stearinsäure etc.

---

[1]) Ann. 169.
[2]) Diese Berichte VII, 1068.

## 116. C. Engler: Zur Bildungsweise des Triphenylbenzols und über das Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon.

(Eingegangen am 27. März.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 290) findet sich eine Mittheilung des Hrn. H. Heyne über „die Einwirkung der Salzsäure auf Ketone und Bildung des Triphenylbenzols", nach deren Inhalt es den Anschein hat, als ob ich in einer im letzten Jahre[1]) in Gemeinschaft mit Hrn. Berthold veröffentlichten Untersuchung über das Triphenylbenzol den äusseren Verlauf der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs unrichtig dargestellt, den Bildungsprocess desselben falsch interpretirt habe. Diesen Auslassungen des Hrn. Heyne gegenüber muss ich unsere Auffassung sowohl was den äusseren als auch den inneren Verlauf der Reaction bei Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon mit Salzsäure anlangt, in jeder Beziehung aufrecht erhalten.

Ueber die beim Einleiten der Salzsäure in Acetophenon auftretenden Erscheinungen sagen wir in der oben citirten Mittheilung: „Leitet man vollkommen trockne Salzsäure in Acetophenon, so wird eine bedeutende Menge derselben unter Erwärmung und Bräunung absorbirt, und lässt man darauf das mit Salzsäure gesättigte Acetophenon mehrere Tage bei lauwarmer Temperatur stehen, so findet eine bedeutende Ausscheidung einstweilen noch gelb gefärbter Krystallnadeln statt." Hr. Heyne bestreitet die Richtigkeit dieser von uns angeführten Thatsache, indem er sagt: „Ich habe mich indess überzeugt, dass ein nur bis zur Sättigung mit Salzsäure behandeltes Acetophenon unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsprodukte zerfällt", sagt dabei allerdings nicht, ob er das mit Salzsäure behandelte Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Lauwärme hatte stehen lassen. Da Hr. Heyne möglicherweise mit nur wenig Material gearbeitet hat, während ich bei meinen bisherigen Versuchen immer bedeutendere Quantitäten Acetophenon zur Anwendung gebracht hatte, war es noch denkbar, dass dieser Umstand eine Verschiedenheit unserer Resultate bedingte, und ich habe deshalb einen Versuch mit nur wenig Acetophenon in genauester Weise nach unseren früheren Angaben wiederholt, bin aber zu ganz denselben Resultaten wie früher gelangt.

Durch 20 Grm. Acetophenon wurde 10 Minuten lang trockne Salzsäure hindurchgeleitet; es trat Erhitzung und Bräunung ein, wie dies seiner Zeit schon beschrieben worden ist. Hr. Heyne meint zwar, es seien dies „Erscheinungen, die einer Absorption gewöhnlich

[1]) Diese Ber. VII, 1128.

nicht eigen sind", und in Bezug auf die Färbung lässt sich gegen diesen Ausspruch nichts einwenden, bezüglich der Erhitzung jedoch darf man wohl fragen, welche Absorption von Gasen in Flüssigkeiten denn ohne Freiwerden von Wärme vor sich geht? — dass aber zu Anfang hier im Wesentlichen nur eine Absorption der Salzsäure vorliegt, geht schon daraus hervor, dass die Temperatur der Flüssigkeit bei weiterem Durchleiten der Salzsäure sehr bald von selbst wieder sinkt und dass von da ab — und *längst ehe so* viel Salzsäure aufgenommen war, dass die Reaction im Sinne des Hrn. Heyne beendet sein konnte —, wie ich mich durch Gewichtsbestimmungen überzeugt habe, die Salzsäure vorerst nicht weiter absorbirt wird. Die 20 Grm. Acetophenon hatten schliesslich 3.85 Grm. Salzsäure absorbirt, mehr wurde nicht aufgenommen. Mit diesen Resultaten stimmen früher erhaltene[1]) ziemlich genau überein, indem ich dort gefunden habe, dass 150 Grm. Acetophenon 30 Grm. Salzsäure absorbirten. Nach diesem letzteren Versuch lösen sich demnach von dem Gewicht des angewandten Acetophenons bei gewöhnlicher Temperatur 20 pCt., bei dem neuerdings ausgeführten 19.25 pCt. salzsauren Gases auf. Nach 1½*tägigem* Stehen des Acetophenons bei Lauwärme zeigten sich in demselben schon Wassertröpfchen, nach 3 Tagen aber beim Erkalten eine schon reichliche Ausscheidung von Triphenylbenzol.

In der Kürze der Zeit war es mir nicht möglich, den Versuch noch einmal zu wiederholen, mit Salzsäure gesättigtes Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen zu lassen, wohl aber kann ich mich erinnern, dass ich diesen Versuch letzten Sommer zur Ausführung gebracht habe und dass ich hierbei nach mehrwöchentlichem Stehen eines mit Salzsäure gesättigten Acetophenons in gut verschlossenem Gefäss auch bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung des Triphenylbenzols beobachtet habe. Hr. Heyne hat deshalb Unrecht, wenn er sagt, dass ein nur bis zur Sättigung mit Salzsäure behandeltes Acetophenon sich unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsprodukte verwandle. — Derselbe widerspricht sich übrigens selbst, indem er in seiner Mittheilung einmal sagt: „es färbt und erhitzt sich das Acetophenon während des Einleitens der Salzsäure" und darauf die Vermuthung ausspricht, dass dieser Vorgang „von einer Reaction begleitet sei", später aber behauptet, dass bei Destillation des noch roth gefärbten Einwirkungsproduktes, welches eben nur den Sättigungsgrad erreicht hatte, sich auch nach mehrtägigem Stehen nur Acetophenon und Salzsäure zeigten. Was war denn dann das Produkt jener Reaction?

Wie Hr. Heyne zu dem wunderbaren Ausspruch kommt, die

[1]) Sitz. Ber. d. naturforsch. Ges. Halle a. S. 1874. S. 20.

auffallende Eigenschaft des Acetophenons nach Behandlung mit Salzsäure leichter als sonst zu krystallisiren könne leicht zu Irrthümern verleiten, ist mir unbegreiflich. Sollte er es wirklich für möglich halten, dass wir das bei 14° schmelzende Acetophenon mit dem bei 170° schmelzenden Kohlenwasserstoff verwechselt haben? — Beiläufig bemerkt, zeigte die nur mit Aether abgewaschene aus dem Acetophenon auskrystallisirte Masse bei meinem letzten Versuch den Schmelzpunkt 169½°.

Was die inneren Vorgänge bei der Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon und Salzsäure anlangt, so kann ich auch in Bezug auf diese den Ansichten des Hrn. Heyne nicht beipflichten, muss vielmehr an den meinigen und zwar aus triftigen Gründen festhalten. Heyne zerlegt den Process der Entstehung des Triphenylbenzols in drei Phasen: 1. Bildung der Verbindung $C^6H^5 . C\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix} . CH^3$, woraus dann 2. durch weitere Einwirkung der Salzsäure das Chlorid $C_6H_5 CCl^2 . CH^3$ entsteht. Dieses letztere zerfällt 3. sofort von selbst in $(C^6H^5 . C . CH)^3$ und Salzsäure.

Hr. Heyne scheint nicht zu wissen, dass sein hypothetisches Chlorid $C^6H^5 . CCl^2 . CH^3$ von Friedel [1]) schon dargestellt und von demselben Chemiker [2]) einer weiteren Untersuchung unterworfen worden ist. Nach Friedel bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetophenon ein Gemisch der beiden Chloride: $C^6H^5 CCl^2 CH^3$ und $C^6H^6 . CCl . CH^2$. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali lässt sich erstere Verbindung leicht in die zweite überführen, will man aber dann aus dem gebildeten Chlorstyrol $C^6H^5 . CCl . CH^2$ zur Darstellung von Acetenylbenzol ein weiteres Molekül Salzsäure abspalten, so muss dasselbe mit starkem, alkoholischem Kali mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt werden. Dieses Verhalten ist jedenfalls ein schlechter Beleg für die Ansicht des Hrn. Heyne, nach welcher das Chlorid des Acetophenons $C^6H^5 . CCl^2 . CH^3$ nach seiner Bildung sofort von selbst unter Abgabe beider Moleküle Salzsäure und Bildung von Triphenylbenzol zerfällt! —

Ich habe die Versuche Friedel's wiederholt und seine Angaben vollständig bestätigt gefunden. Bringt man molekulare Mengen Acetophenon und Phosphorpentachlorid zusammen, so wirken sie schon bei ganz gelindem Erwärmen auf einander ein und zwar verläuft der Process bis zu Ende, ohne dass ein stärkeres Erhitzen des Gemisches als zum Abtreiben des Phosphoroxychlorids erforderlich ist, nothwendig wäre. Hiervon habe ich mich dadurch überzeugt, dass sich aus

---

[1]) Bull. d. l. soc. chim. 1858. I. 8.
[2]) Compt. rend. LXVII. 1192.

einem Gemisch von 12 Grm. Acetophenon und 20 Grm. $PCl^5$ bei 130—150° im trocknen Luftstrom 15½ Grm. $PCl^3O$ abdestilliren liessen, eine Menge die ziemlich genau mit derjenigen, die sich der Theorie nach gebildet haben musste, übereinstimmt. Das erhaltene Chlorid steht jetzt schon 14 Tage bei lauwarmer Temperatur, ich habe aber weder eine merkliche Abspaltung von Salzsäure noch auch Bildung von Triphenylbenzol beobachten können. Möglich immerhin, dass sich Spuren des letzteren in Folge des Verlaufs irgend eines secundären Processes bilden, so beträchtlich aber, dass man berechtigt wäre, darauf hin ein Selbstzerfallen dieses Chlorides bei der Bildung des Triphenylbenzols anzunehmen, sind sie sicherlich nicht.

Eine andere Portion des Chlorides des Acetophenons wurde mit starkem, alkoholischen Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° mehrere Stunden erhitzt. Das Produkt der Einwirkung mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschieden, gewaschen und destillirt, lieferte Acetonylbenzol (dessen Ausbeute ist übrigens nicht bedeutend), beträchtliche Mengen Benzoësäure und einen harzigen Rückstand, aus welchem Triphenylbenzol bis jetzt nicht isolirt werden konnte. Die Entstehung der Benzoësäure bei diesem Versuch ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich durch die Einwirkung des Kalihydrates auf das Acetophenonchlorid zunächst wieder Acetophenon zurückbildet, welches dann durch Kalihydrat bei der hohen Temperatur weiter in Benzoësäure und Methylalkohol zerlegt wird. Ich erinnere zur Begründung dieser Ansicht daran, wie A. Behr [1]) gefunden hat, dass das Chlorid des Benzophenons $C^6H^5.CCl^2.C^6H^5$ schon durch Wasser in Benzophenon zurückverwandelt wird.

Um endlich noch einen weiteren Beleg für die Schwierigkeit zu gewinnen, mit welcher sich das Chlor aus dem Acetophenonchlorid vollständig entfernen lässt, habe ich eine Portion des letzteren mit starker, alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt, das Gemisch dann in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure, kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen. Das so erhaltene Oel war bräunlich gefärbt, zeigte aber immer noch einen Chlorgehalt von 10.1 pCt. Die Chlorverbindung $C^6H^5.CCl.CH_3$ verlangt allerdings 25.6 pCt. Chlor, bedenkt man aber, dass auch hierbei wahrscheinlich ein Theil des $C^6H^5.CCl^2.CH^3$ in Acetophenon umgewandelt war, so erklärt sich zur Genüge die geringere Menge des gefundenen Chlors.

Fein vertheiltes Silber mit dem Chlorid des Acetophenons zusammengebracht, zeigt erst bei sehr hoher Temperatur Einwirkung; es ist mir bis jetzt jedoch noch nicht gelungen, eine der beiden erwarteten Kohlenwasserstoffe, das Diphenyl-Dimethyl-Aethan

[1]) Diese Ber. III, 752.

$$C^6H^5.C.CH^3$$
$$\|$$
$$C^6H^5.C.CH^3$$

oder das Diphenyl-Dimethylen-Aethan

$$C^6H^5.C:::CH^3$$
$$|$$
$$C^6H^5.C:::CH^3$$

aus den Einwirkungsprodukten darzustellen. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Aus allen den hier mitgetheilten Versuchen von anderen Chemikern und von mir geht hervor, dass das Triphenylbenzol bei Einwirkung der Salzsäure auf Acetophenon sich durch einfache Wasserabspaltung in derselben Weise bildet, wie das Mesitylen aus dem Aceton und jedenfalls, dass bei der Entstehung desselben die Bildung des Chlorides $C^6H^5.CCl^2.CH^3$ als Zwischenglied nicht angenommen werden darf. Der Vorwurf, welchen Hr. Heyne Hrn. Berthold und mir durch den Inhalt seiner Mittheilung in indirecter Weise gemacht hat, muss ich ihm deshalb in directer Form zurückgeben; Hr. Heyne hat weder den äusseren Verlauf bei Bildung des Triphenylbenzols richtig zu beobachten, noch auch die dabei stattfindenden inneren Vorgänge richtig zu interpretiren verstanden.

Universitätslaboratorium Halle a./S., März 1875.

---

## 117. Louis Henry: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Löwen.

(Eingegangen am 27. März.)

### § I.

### Ueber Propargylverbindungen von L. Henry.

Den Propargylverbindungen, die ich früher bekannt gemacht habe, kann ich das Chlorid $C_3H_3Cl$ und Jodid $C_3H_3J$ beifügen.

Das Chlorid erhält man durch Einwirkung von $PCl_3$ auf Propargylalkohol. Die farblose und sehr bewegliche Flüssigkeit besitzt einen sehr unangenehmen Geruch; sie ist in Wasser unlöslich und besitzt bei 5° eine Dichtigkeit von 1.0454.

Die berechnete Dampfdichte ist 2.57; die gefundene 2.61. Unter gewöhnlichem Druck siedet sie bei 65°.

Das Jodid erhält man durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor auf Propargylalkohol. Man darf es nicht destilliren. Nach einiger Zeit wurde es in kaltes Wasser gegossen, wo es sich in eine feste Masse verwandelte. Es stellt einen weissen Körper dar, der aber schnell am Lichte braun wird und einen stark stechenden Geruch besitzt. Er ist in Alkohol und Aether sehr löslich und krystallisirt aus Alko-

hollösungen in feinen Nadeln; es ist ein filzartiger Körper, der in Wasser sehr wenig löslich ist und bei 48 bis 49° schmilzt.

Diese beiden Produkte wurden analysirt.

Mit Aetzkali erhitzt, zersetzt sich der Propargylalkohol glatt in Acetylen und Ameisensäure (Kohlensäure)

$$C_3 H_3 OH + KHO = C_2 H_2 + CHKO_2.$$

Diese Reaction ist ein sehr interessantes Vorlesungsexperiment und beweist, dass Propargylalkohol die folgende Formel (die ich schon früher angab) besitzt, $CH \equiv C - CH_2 (OH)$.

## § II.

### Additionsprodukte des Allylamins von L. Henry.

Das Allylamin verbindet sich mit Brom unter heftiger Reaction; auf diese Weise erhält man nur ein harziges Produkt. Die Salze geben aber bessere Resultate: die Reaction geht glatt vor sich, wenn man das Brom mit einer wässrigen, salzsauren Allylaminlösung mischt. Das Produkt, $(C_3 H_5 Br_2 NH_2) HCl$, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen.

Mit Platinchlorid giebt es ein in schönen, rothen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$[(C_3 H_5 Br_2 NH_2) HCl]_2 PtCl_4.$$

Durch Einwirkung von caustischen Alkalien auf $(C_3 H_5 Br_2 NH_2) HCl$ erhält man Allylamindibromid, $(C_3 H_5 Br_2 NH_2)$. Dieses ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Oel; über Schwefelsäure getrocknet bildet es eine harzige, braune Masse, welche, meiner Ansicht nach, ein mehr oder weniger verändertes Dibromid ist. Es ist mir in der That nicht mehr gelungen, daraus das ursprüngliche krystallisirte, chlorwasserstoffsaure Salz zu bekommen.

Chlorjod (J Cl) verbindet sich auch leicht mit wässrigem, salzsauren Allylamin. Das Produkt $\left(C_3 H_5 \begin{smallmatrix} J \\ Cl \end{smallmatrix} NH_2\right) HCl$ ist in Wasser löslich, krystallisirt nicht und bildet beim Trocknen eine harzige Masse; mit Platinchlorid giebt es ein Doppelsalz, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, aber aus warmem Wasser in schönen, gelbrothen Platten krystallisirt und die folgende Zusammensetzung:

$$\left[\left(C_3 H_5 \begin{smallmatrix} Cl \\ J \end{smallmatrix} NH_2\right) HCl\right]_2 PtCl_4$$

besitzt.

Alle diese Produkte wurden analysirt [1]).

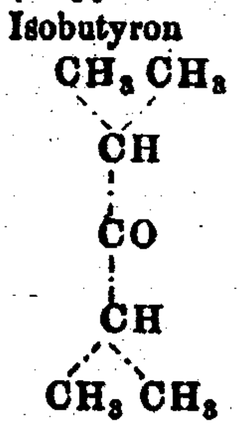
---

[1]) Ich stellte das Allylamin nach der Methode von Hofmann, welche ich am besten fand, durch Einwirkung von $H_2 SO_4$ auf Senföl dar. Es wird Schwefel in ansehnlicher Menge in Freiheit gesetzt, und findet sich derselbe, wenn man das Reactionsprodukt mit Wasser versetzt. Er entsteht ohne Zweifel bei der Reaction von $CSO$ auf $H_2 SO_4$, denn es entweicht $SO_2$.

## § III.

### Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff, $C_7H_{12}$, von L. Henry.

Mittelst Isobutyron, $C_7H_{14}O$, habe ich den Kohlenwasserstoff, $C_7H_{12}$, dargestellt. Das Isobutyron

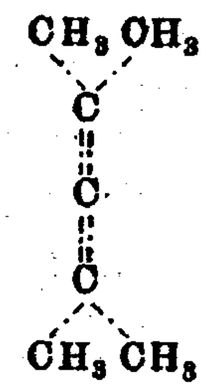


erhält man durch trockne Destillation von isobuttersaurem Kalk. Durch Einwirkung von $PCl_5$ auf $C_7H_{14}O$ bekommt man zwei Produkte:

$$C_7H_{14}Cl_2 \quad \text{und} \quad C_7H_{13}Cl.$$

Das erste, $C_7H_{14}Cl_2$, zersetzt sich beim Sieden in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118 bis 120° siedet und die bei 9° die Dichtigkeit 0.9513 besitzt. Die Dampfdichte wurde berechnet 4.58 und gefunden 4.61. Diese beiden Chlorprodukte geben, wenn man sie längere Zeit mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, den Kohlenwasserstoff $C_7H_{12}$.

Er bildet eine farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei etwa 70° siedet; er giebt Additionsprodukte mit Brom u. s. w., ist nicht acetylenartig und besitzt sicher die folgende Structurformel:



Ich will diesem Kohlenwasserstoff den Namen Tetramethylallen geben. (Siehe unten.)

Im vorigen Jahre veröffentlichte ich[1]) eine Classificationsmethode der zahlreichen Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$, auf ihre innere Structur gegründet. Ich will hier nur wiederholen, dass ich diese Kohlenwasserstoffe in drei Gruppen vertheilt habe nach der Zahl der Kohlenstoffketten, zwischen denen die mehrfache Bindung existirt, oder zwischen denen die Wasserstoffentziehung stattfindet.

---

[1]) Bulletin de l'académie de Bruxelle. T. XXXVIII, p. 452.

**Erste Gruppe.** Die zwei Moleküle Wasserstoff entzieht man an zwei Kohlenstoffgruppen. Die Kohlenwasserstoffe besitzen die folgende Structur:

$$\cdots C \equiv\!\equiv C \cdots$$

Sie sind acetylenartig; aber nur diejenigen der folgenden Zusammensetzung:

$$C_nH_{2n+1} \cdots C \equiv\!\equiv CH$$

besitzen den wirklich acetylenartigen Charakter. Der einfachste ist Acetylen; die anderen sind nur Substitutionsprodukte desselben:

$$\begin{array}{c} CH \\ \vdots\!\vdots \\ CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ \vdots\!\vdots \\ CH \end{array}$$

**Zweite Gruppe.** Hier liefern drei Kohlenstoffgruppen die zwei Moleküle Wasserstoff. Die Kohlenwasserstoffe besitzen die Structur:

$$\cdots CH_2 = = C = = CH_2 \cdots$$

Der einfachste dieser ist:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \vdots\!\vdots \\ C \\ \vdots\!\vdots \\ CH_2 \end{array}$$

Die anderen sind nur Substitutionsderivate des letzteren, wie das durch Hrn. **Reboul** entdeckte Valerylen: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = = C = = CH_2$, oder das von mir oben beschriebene Tetramethylallen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = = C = = C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

**Dritte Gruppe.** Vier Kohlenstoffgruppen liefern die zwei Moleküle Wasserstoff. Diese Kohlenwasserstoffe sind zwei Mal zweiwerthig und können angesehen werden, als wären sie aus zwei Resten zweiwerthiger Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt.

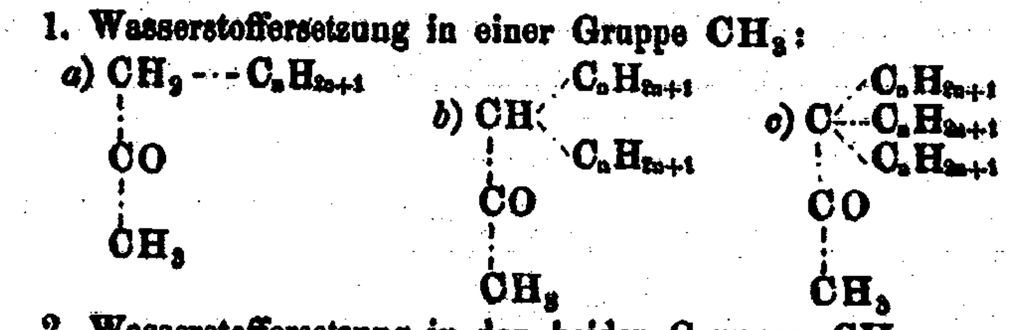
So ist wahrscheinlich die Constitutionsformel des Diallyls die folgende:

$$(CH_2 = = CH \cdots CH_2) \cdots (CH_2 \cdots CH = = CH_2).$$

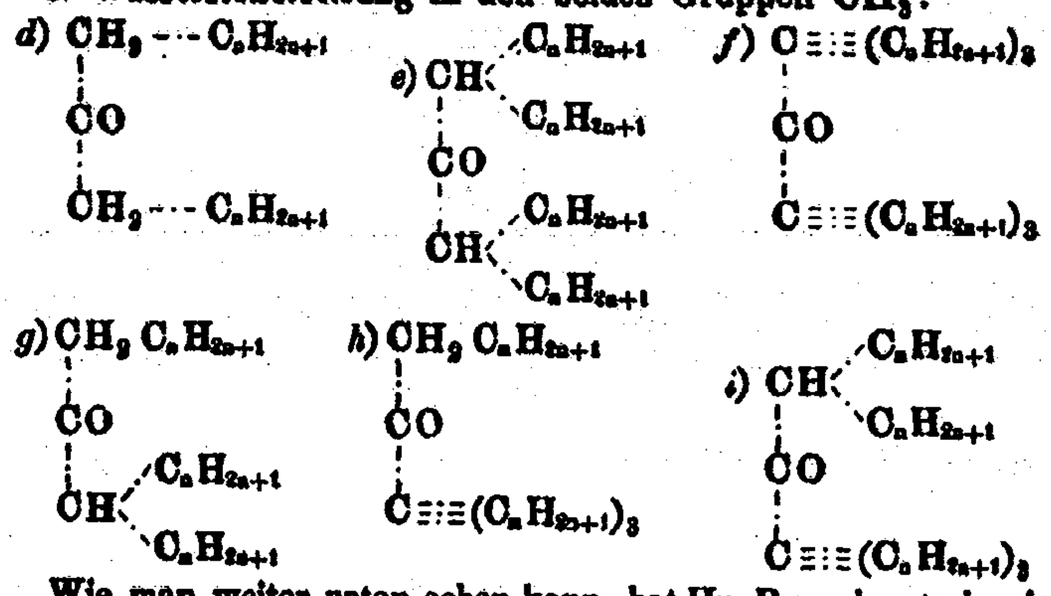
Diese drei Gruppen sind in verschiedene Klassen vertheilt.

Die Acetone von verschiedener Zusammensetzung können auch Kohlenwasserstoffe liefern, die eine bestimmte Constitution besitzen und die in die beiden ersten Gruppen gestellt sind. Theoretisch kann man alle die Acetone vom gewöhnlichen Aceton ableiten, indem man Wasserstoff durch Radicale ($C_nH_{2n+1}$) in einer Kohlenstoffgruppe $CH_3$ oder in den beiden $CH_3$ ersetzt.

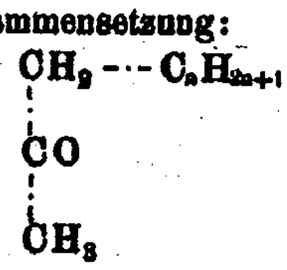
1. Wasserstoffersetzung in einer Gruppe $CH_3$:



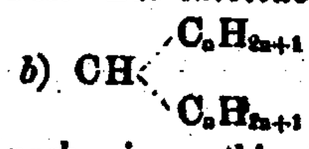
2. Wasserstoffersetzung in den beiden Gruppen $CH_3$:



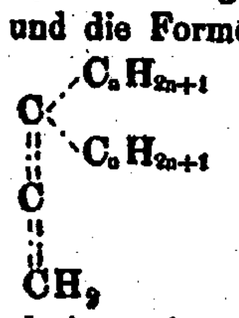
Wie man weiter unten sehen kann, hat Hr. Bruylants bewiesen, dass die Acetone der Zusammensetzung:



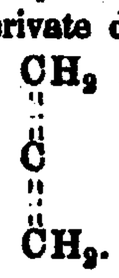
gerade wie die Aldehyde acetylenartige Kohlenwasserstoffe erzeugen $C_nH_{2n+1}$---$C\equiv\equiv CH$. Die Acetone der Formel



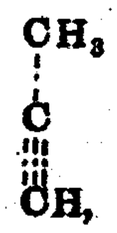
müssen, meiner Meinung nach, vierwerthige Kohlenwasserstoffe liefern, die nicht acetylenartig sind und die Formel



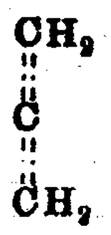
haben; sie sind Substitutionsderivate der einfachsten



Es giebt zwei Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_3H_4$. Einer, acetylenartig:



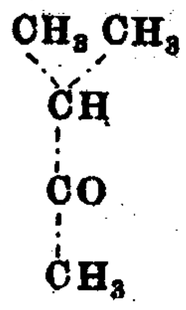
wird Allylen genannt; der zweite:



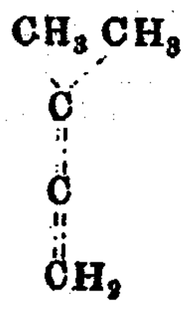
ist nicht acetylenartig und ich schlage vor, ihn Allen zu nennen. Man erhält ihn wahrscheinlich durch Electrolyse von itaconsaurem Kali.

Die Ersetzung von Wasserstoff durch die Radicale $C_nH_{2n+1}$ in dem Kohlenwasserstoff Allen lässt uns einer grossen Zahl Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}$ rationelle Namen geben.

Ich habe vor, das Isopropylmethylketon

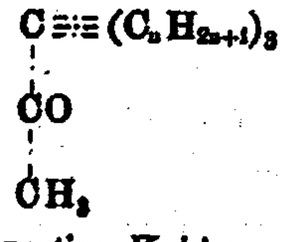


zu bearbeiten. Dasselbe wird mir sehr wahrscheinlich den Kohlenwasserstoff



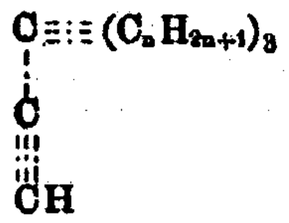
liefern, welcher, nach meiner Meinung, mit dem aus Amylen durch Hrn. Reboul erhaltenen Valerylen identisch sein muss.

Die Acetone der Formel



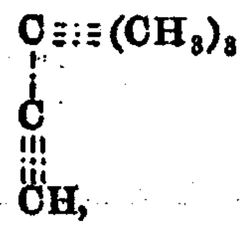
$o)\ C\equiv(C_nH_{2n+1})_3$

müssen ohne Zweifel acetylenartige Kohlenwasserstoffe

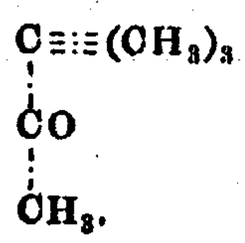


geben.

Man ist jetzt in meinem Laboratorium beschäftigt mit der Darstellung des Trimetylallylens,

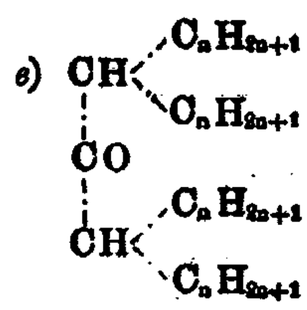


mittelst Pinakolin,

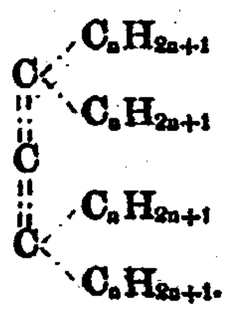


Die Acetone der sechs letzteren Formeln können keine acetylenartigen Kohlenwasserstoffe liefern.

Von den Acetonen der Formel



können sich nur Kohlenwasserstoffe der folgenden Zusammensetzung ableiten:



Dieselben sind Allen, in dem alle Wasserstoffatome durch Radicale ersetzt sind. In diese Gruppe stellt sich der Kohlenwasserstoff, den ich oben unter dem Namen Tetramethylallen beschrieben und mittelst Isobutyron erhalten habe.

Wahrscheinlich geben die Ketone der Formel

$$f)\ \begin{array}{l} C\equiv\equiv(C_nH_{2n+1})_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C\equiv\equiv(C_nH_{2n+1})_3 \end{array}$$

(so wie das aus Trimethylessigsäure) keine vierwerthigen Kohlenwasserstoffe; CO steht in der That mit keiner Kohlenwasserstoffgruppe in directer Bindung.

Die Acetone der Formel *h*):

$$\begin{array}{l} CH_2 - - - C_nH_{2n+1} \\ | \\ CO \\ | \\ C\equiv\equiv(C_nH_{2n+1})_3 \end{array}$$

werden ohne Zweifel einen acetylenartigen Kohlenwasserstoff der Formel:

$$\begin{array}{l} C - - - C_nH_{2n+1} \\ \vdots \\ C \\ | \\ C\equiv\equiv(C_nH_{2n+1})_3 \end{array}$$

geben.

Die der Formel:

$$\begin{array}{l} CH\begin{array}{l}\diagup C_nH_{2n+1} \\ \diagdown C_nH_{2n+1}\end{array} \\ | \\ CO \\ | \\ C\equiv\equiv(C_nH_{2n+1})_3 \end{array}$$

werden wahrscheinlich nur einen zweiwerthigen, substituirten Kohlenwasserstoff:

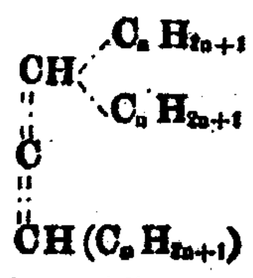
$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l}\diagup C_nH_{2n+1} \\ \diagdown C_nH_{2n+1}\end{array} \\ \vdots \\ CX \\ | \\ C\equiv\equiv(C_nH_{2n+1})_3 \end{array}$$

liefern. X = Cl oder Br u. s. w.

Was die der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2 - - - C_nH_{2n+1} \\ | \\ CO \\ | \\ CH\begin{array}{l}\diagup C_nH_{2n+1} \\ \diagdown C_nH_{2n+1}\end{array} \end{array}$$

betrifft, so werden diese einen Kohlenwasserstoff der folgenden Zusammensetzung:



das heisst ein trisubstituirtes Allen geben. Dieses werde ich später bestätigen[1]).

## § IV.

### Darstellungsmethode der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe mittelst der Aldehyde $C_nH_{2n+1}CH_2 - COH$ von Gustav Bruylants.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Hr. Henry in diesen Berichten eine neue allgemeine Darstellungsmethode der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe.

Ihren Ausgangspunkt bilden die Aldehyde $C_nH_{2n+1}---CH_2---CHO$. Er verwandelt diese in Chloride oder Bromide und entzieht diesen letzteren zwei Moleküle HCl oder HBr.

In diesen Zeilen will ich die Resultate mittheilen, die ich durch Anwendung dieser Methode auf den Baldrian-, Oenanthyl- und normalen Butylaldehyd erzielt habe[2]).

#### *a*) Baldrianaldehyd.

Der Baldrianaldehyd wird durch Einwirkung eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Gährungs-Amylalkohol erhalten. Durch Umwandlung in Valerylnatriumsulfit und Zersetzung desselben mit $Na_2CO_3$ wird er gereinigt.

Das zwischen 95° und 100° Uebergehende wird mit Phosphorchlorobromid behandelt. Die durch diese Reaction erhaltene Flüssigkeit (ein Gemisch von Amylidenchlorid und Phosphoroxychlorid) wird allmälig in etwas erwärmtes Wasser eingegossen.

Das Amylidenbromid, gewaschen und getrocknet, destillirt zwischen 170° und 180°. Frisch bereitet, ist es eine farblose oder leicht gelbliche Flüssigkeit; es färbt sich aber rasch an der Luft. Es ist in Wasser unlöslich und erzeugt, damit erhitzt, Baldrianaldehyd und Bromwasserstoff.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

1) 69.80 pCt. Br  2) 69.81 pCt. Br  Berechnet 69.59.

---

[1]) Ich werde in meinem Laboratorium die verschiedenen Acetone, in Bezug auf die Darstellung der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ untersuchen lassen.

[2]) Hr. Reboul hat auf meine Veranlassung in dieser Beziehung den Propionaldehyd $CHO---CH_2---CH_3$ untersucht. Er hat nach der gewöhnlichen Methode die Körper $CH_3---CH_2---CHCl_2$ und $CH_3---CH_2---CHClBr$, welche er beschreibt, in Allylen $CH_3---C\equiv CH$ verwandelt. Louis Henry.

Das Amylidendibromid wurde mit einer gesättigten, alkoholischen Kalilösung einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Produkt in durch HCl angesäuertes Wasser gegossen, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt.

Das Monobromamylen siedet bei 110—111°. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und besitzt einen ätherischen Geruch.

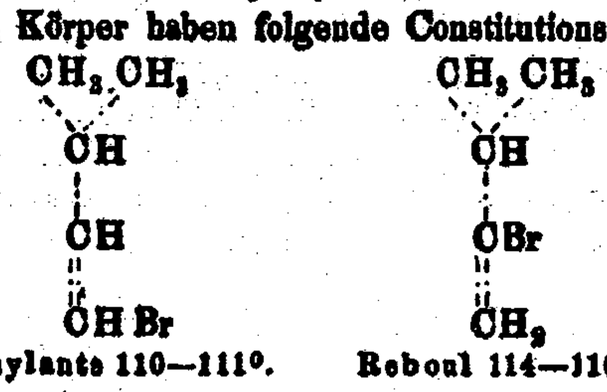
Die Dampfdichte wurde berechnet 5.20, gefunden 4.93.

Die Brombestimmung gab folgende Zahlen:

*a)* 53.90 *b)* 53.63. Berechnet 53.69.

Durch Einwirkung von Kalilauge auf Amylenbibromid erhielt Hr. Reboul ein Monobromamylen, das bei 114—116° siedet.

Die beiden Körper haben folgende Constitutionsformel:



Bruylants 110—111°. Reboul 114—116°.

Das Monobromamylen wurde in geschlossenen Röhren einige Stunden mit einer Kalilösung erhitzt. Die Flüssigkeit wurde in durch HCl angesäuertes Wasser gegossen, einigemal gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das zwischen 30° und 60° Uebergehende wurde getrennt aufgefangen, nochmals gewaschen, getrocknet und rectificirt. So erhielt ich ganz reines Isopropylacetylen. Es ist eine farblose, sehr bewegliche und leichte Flüssigkeit, die den charakteristischen knoblauchartigen Geruch der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe besitzt. Seine Dichtigkeit im flüssigen Zustande und bei 11° ist 0.652.

Die Dampfdichte wurde berechnet 2.37, gefunden 2.46.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

| | Berechnet. | Gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|
| C | 88.23 | *a)* 87.77 | *b)* 87.99 | *c)* 86.77 |
| H | 11.77 | 12.28 | 12.07 | 12.68. |

Es verbindet sich energisch mit Brom und giebt ein Bi- und Tetrabromid; beide sind und bleiben flüssig bis auf —20°. Sie besitzen einen starken, campherartigen Geruch. Das Bibromid destillirt unter starker Zersetzung bei 175°, das Tetrabromid bei 275°.

Die Brombestimmungen gaben folgende Resultate:

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Bibromid. | | | |
| Br | 70.17 | *a)* 70.55 | *b)* 70.52. |
| Tetrabromid. | | | |
| Br | 82.47 | 82.90 | 82.73. |

Das Isopropylacetylen giebt mit ammoniakalischen Silber- und Kupferlösungen den charakteristischen Niederschlag.

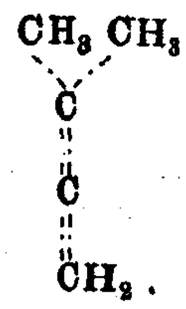
Die Silberverbindung ist weiss, färbt sich aber schnell am Lichte, überhaupt wenn sie trocken ist. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit russender Flamme und lässt Silber zurück. Mit verdünnten Säuren giebt sie den Kohlenwasserstoff. Sie entfärbt rasch eine ätherische Jodlösung, und beim Abdampfen dieser Lösung bleibt Jodisopropylacetylen zurück.

Eine Silberbestimmung gab folgende Resultate:

| $C_5H_7Ag$. | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Ag | 61.75 | *a*) 61.25 | *b*) 61.42. |

In einer ammoniakalischen Kupferlösung erzeugt das Isopropylacetylen einen gelben Niederschlag. Dieses oxydirt und zersetzt sich sehr rasch an der Luft. Nach der Formel $C_5H_7CuH_2O$ soll es 43.64 pCt. Cu enthalten. Die Analyse ergab 43.27.

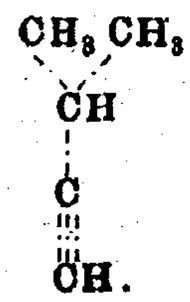
Es können mehrere Isomeren dieses Kohlenwasserstoffes bestehen; der einzige, der bis jetzt gut bekannt war, wurde durch Hrn. Reboul unter dem Namen Valerylen beschrieben; er erhielt ihn durch Einwirkung von Kalilauge auf Amylenbibromid. Es siedet bei 44°, ist nicht acetylenartig und besitzt wahrscheinlich diese Constitutionsformel:



Einen zweiten, der durch Hrn. Friedel entdeckt wurde und worüber ich eine Untersuchung angestellt habe (die ich in einer anderen Notiz publicire), erhält man aus Methylbutyron; er ist acetylenartig und besitzt folgende Structurformel:

Die Constitution des Isopropylacetylens ergiebt sich leicht durch die Reactionen, die ihn erzeugt haben.

Das Isobutylcarbinol wird in Aldehyd, dieser in das Bibromid und weiter in Monobromamylen verwandelt. Man erhält endlich diese Formel:



### *b*) Oenanthylaldehyd.

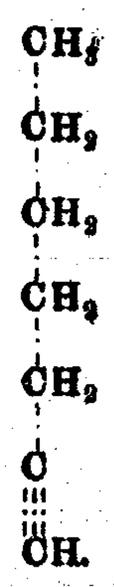
Der Kohlenwasserstoff Oenanthyliden, der sich durch die beschriebene Methode vom Oenanthylaldehyd ableitet, wurde früher durch Hrn. Limpricht entdeckt. Später stellte Rubien darüber ein eingehenderes Studium an; er beschrieb die Eigenschaften und constatirte seine Bi- und Tetravalenz. Uebrigens vernachlässigte er in seiner Arbeit zu bestimmen, dass er acethylenartig sei. Aus diesem Grunde habe ich Oenanthyliden dargestellt. Der Oenanthylaldehyd wurde nach der bekannten Methode dargestellt und mit Phosphorchlorobromid behandelt. Das erhaltene Bibromid wurde mit einer alkoholischen Kalilösung zwei Tage lang in geschlossenen Röhren erhitzt, das Produkt mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Es ist ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffes, der bei 100° siedet, und von Monobromönanthylen. Dieses siedet bei 165° und gab bei der Brombestimmung folgende Resultate:

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Brom pCt. | 45.13 | *a*) 45.16 | *b*) 45.75. |

Das Hepthyliden besitzt den charakteristischen, lauchartigen Geruch und erzeugt in einer ammoniakalischen Silberlösung einen weissen Niederschlag. Dieses Silberhepthyliden gab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Silber pCt. | 53.29 | 52.79. |

Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt es einen gelben Niederschlag. Diese beiden Reactionen beweisen, dass Oenanthyliden ein Homologon des Acetylens ist, und weil Oenanthylaldehyd aus Ricinusöl als der normale bezeichnet werden kann, so giebt man dem Oenanthyliden folgende Constitutionsformel:




### c) Butylaldehyd.

Der Butylaldehyd, durch trockene Destillation eines Gemisches von buttersaurem und ameisensaurem Kalk gewonnen, wurde in Butylenbichlorid verwandelt. Dieses giebt mit alkoholischer Kalilösung ein Crotonylen, das wahrscheinlich dem aus Methyläthylketon ähnlich ist, und worüber ich in einer zweiten Notiz berichte.

Ich werde später auf diese Produkte zurückkommen.

## § V.

### Allgemeine Methode zur Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe mittelst der Acetone $C_n H_{2n+1} \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_3$ von Gustav Bruylants.

Hr. Friedel erhielt durch Einwirkung von kaustischem Kali auf das Dichlorid, welches er durch Einwirkung von $PCl_5$ auf das Methylbutyron erhalten hatte, einen Kohlenwasserstoff, welcher mit Kupfer- und Silbersalzen einen acetylenartigen Niederschlag gab. Durch dieselbe Reaction erhielt er Acetylen mittelst gewöhnlichem Aceton.

Hr. Friedel erhielt später durch ähnliche Umwandlungen das Phenylacetylen aus Methylphenylaceton.

Hr. Radzeszewski behauptet, dadurch, dass er das Phenylaceton denselben Reactionen unterwarf, eine Verbindung erhalten zu haben, welche die Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes zeigt, aber nicht die charakteristischen acetylenartigen Niederschläge giebt. Ich habe die Untersuchungen des Hrn. Friedel über das Methylbutylaceton und die des Hrn. Gumm über das Methylnonylaceton aus dem Rautenöl wieder aufgenommen. Ich habe diese Reaction auch auf das Methyläthylaceton ausgedehnt, und aus meinen Studien geht hervor, dass die Acetone von der allgemeinen Formel

$$C_n H_{2n+1} \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_3$$

als Ausgangspunkt acetylenartiger Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können.

Die Darstellungsweise besteht also zunächst in der Ersetzung des Sauerstoffes der Acetone durch ein Molekül Cl oder Br, und weiterhin in der Abscheidung von zwei Molekülen HCl oder HBr durch kaustisches Kali in alkoholischer Lösung.

Phosphorpentachlorid giebt die besten Resultate. In der That besteht der Chlorbromphosphor fast immer im Zustande der Dissociation, und man kennt die verderbliche Einwirkung des Broms auf die Acetone.

### a) Das Methylbutylaceton.

Dieses Aceton wurde durch die trockene Destillation eines Gemisches von essigsaurem und buttersaurem Kalk erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine grosse Anzahl von fractionirten Destillationen in drei Produkte geschieden, in gewöhnliches Aceton, das Methylbutylaceton und das Butyron. Die Theile, welche zwischen 95—105° übergehen, wurden der Einwirkung von $PCl_5$ unterworfen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nach dem Trocknen über Clorcalcium destillirt. Es ist mir nicht gelungen, die Dichlorverbindung zu isoliren. Sie zersetzt sich beim Destilliren leicht in einfachgechlortes Amylen und Salzsäure. Einige Stunden lang mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung behandelt, lieferte mir das Produkt fast reines Amylenchlorid nebst einer geringen Quantität einer Substanz, die bei 60° siedete und die Reaction eines acetylenartigen Kohlenwasserstoffs gab.

Das Monochloramylen ist eine bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruche, unlöslich in Wasser, aber nicht so dicht als dasselbe, und siedet bei 95—97°. Es ist in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Die berechnete Dampfdichte ist 3.59, und 3.52 wurde gefunden.

Seine Dichte im flüssigen Zustande und bei 5.1° ist 0.872. Es ist isomer mit dem Amylenchlorid, welches aus dem Valeraldehyd dargestellt wird, wie oben beschrieben wurde, und bei 87° siedet.

### Orthopropylacetylen.

Durch Behandeln des Monochloramylens in verschlossenen Röhren mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung erhielt ich eine Flüssigkeit, von der drei Viertel unter 60° übergingen, und die durch Rectificiren gereinigt wurde. Das Produkt ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit von lauchartigem, penetranten Geruche. Es siedet bei 48—49°.

Seine ätherische Lösung, mit Brom behandelt, giebt das Dibromid, eine farblose oder leicht gelbliche Flüssigkeit, die gegen 190° siedet und einen kampherartigen Geruch verbreitet. Dieses Dibromid gab bei der Brombestimmung folgende Zahlen:

Brom, berechnet 70.17 pCt. Gefunden 70.34 pCt.

Mit Brom behandelt giebt es ein Tetrabromid, welches bei 275° siedet und flüssig bleibt, sogar wenn man es einer Temperatur von — 15° unterwirft.

Das Orthopropylacetylen giebt mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung gelbe und weisse Niederschläge. Erwärmt man diese Produkte, so entweicht der Kohlenwasserstoff, welcher mit einer russenden Flamme brennt. Der Kohlenwasserstoff destillirt noch, wenn man die Verbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Diese Verbindungen haben gute Resultate bei ihrer Analyse gegeben und haben wahrscheinlich folgende Formel:

$$C_5 H_7 Ag \text{ und } C_5 H_7 Cu.$$

*b*) Methyläthylaceton $CH_3 - CO - C_2 H_5$.

Ich unterwarf das Methyläthylaceton der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor. Nachdem ich das Phosphoroxychlorür durch Wasser entfernt und das Produkt über Chlorcalcium getrocknet hatte, wurde die Flüssigkeit destillirt. Sie geht vollständig zwischen 50 bis 130° über und lässt nur am Boden des Ballons eine kleine Menge verkohlter Rückstände zurück. Nach einer grossen Anzahl von fractionirten Destillationen gelangte ich dazu, das Dichlorid des Butylens zu isoliren. Es siedet bei 95—97° und verbreitet einen piquanten Geruch.

Es ist unlöslich in Wasser; einige Zeit lang mit demselben erhitzt, zersetzt es sich in Aceton und Salzsäure. Die berechnete Dampfdichte ist 4.37 und wurde 4.06 gefunden. Beim Sieden zersetzt es sich theilweise in Salzsäure und Monochlorbutylen. In geschlossenen Gefässen mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung behandelt, giebt das Dichlorid nach Verlauf von einigen Stunden Monochlorbutylen. Dieses ist eine farblose, leichte Flüssigkeit, die gegen 55° siedet und mit Kali erhitzt ein Crotonylen liefert. Dieses siedet gegen 18°, besitzt den charakteristischen Geruch der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe und giebt mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung weisse und gelbe Niederschläge. Mit Brom behandelt giebt dieser Kohlenwasserstoff ein Dibromid, welches einen kampherartigen Geruch verbreitet. Mit Brom behandelt giebt er ein krystallinisches Tetrabromid. Ich werde später auf diese Körper zurückkommen.

*c*) Methylnonylaceton.

Das Methylnonylaceton wurde aus dem Rautenöl gewonnen. Derjenige Theil, welcher zwischen 220—230° siedet, wurde mit $PCl^5$ behandelt und das erhaltene Chlorid bei 140° in zugeschmolzenen Röhren mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung zwei Tage lang erwärmt. Das Produkt wurde in angesäuertes Wasser gegossen, die wässerige Flüssigkeit decantirt und das überschwimmende Oel mit Wasserdämpfen destillirt. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel wurde wiederholt rectificirt; es siedet bei 210—215°. Es giebt mit

Silberlösung einen weissen Niederschlag, der sich sogar unter Wasser bräunt und etwas in Alkohol und Aether löslich ist. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt es einen braungelben Niederschlag.

Die Silberverbindung bildet sich leicht, wenn man das Rutyliden auf einer Lösung von salpetersaurem Silber schwimmen lässt und tropfenweise Ammoniak zusetzt. Die Formel des Rutylidens ist also

$$C_9 H_{19} \cdots C \equiv\equiv CH.$$

Lässt man anstatt $PCl_5$ $PCl_3 Br_2$ auf das Methylnonylaceton einwirken, so erhält man neben dem Rutyliden ein einfach gebromtes Substitutionsprodukt, welches gegen 230° siedet und die charakteristischen Eigenschaften acetylenartiger Kohlenwasserstoffe zeigt. Es entspricht wahrscheinlich der Formel

$$C_9 H_{18} Br \cdots C \equiv\equiv CH.$$

Einwirkung des Chlorbromphosphors auf das Methylbutylaceton.

Unterwirft man das Methylbutylaceton der Einwirkung von $PCl_3 Br_2$, so erhält man ein Dibromid, welches sich beim Sieden vollständig unter Entwicklung von $HBr$ in einfachgebromtes Amylen zersetzt. Dieses siedet bei 122—123°. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit, die einen ätherartigen Geruch verbreitet, unlöslich in Wasser und dichter als dieses ist.

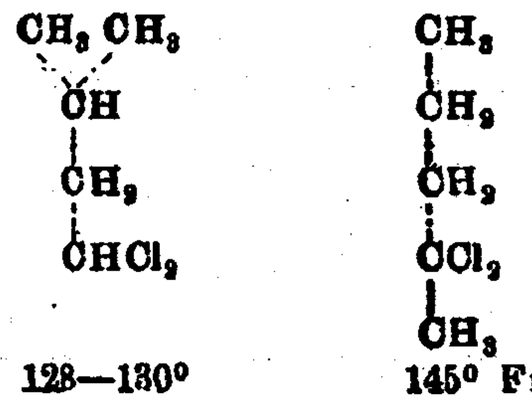
Die berechnete Dampfdichte ist 5.20, und wurde gefunden 5.35.

Die Dichte in flüssigem Zustande ist bei 5°.1 : 1.10.

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Valeraldehyd.

Unterwirft man den Valeraldehyd der Einwirkung von $PCl_5$, so erhält man ein Gemisch von $POCl_3$ und Amylidenchlorid. Man zersetzt das $POCl_3$ durch Wasser, decantirt die oben schwimmende Flüssigkeit, trocknet und destillirt sie. Nach zwei- oder dreimaliger Rectification dessen, was zwischen 125—135° übergeht, erhält man das reine Dichlorid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, wenn sie frisch bereitet ist, die sich aber rasch am Lichte schwärzt und in feuchter Luft $HCl$ entwickelt. Es siedet bei 128—130°.

Die berechnete Dampfdichte ist gleich 4.07, und wurde 4.83 gefunden. Dieser Körper ist mit dem Methylchlorobutyrol von Hrn. Friedel isomer.




128—130° 145° Friedel.

Mit kaustischem Kali behandelt giebt es das Isopropylacetylen und einfach gechlortes Amylen. Letzteres ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruche und siedet bei 85—87°.

Die Formeln dieser beiden Körper wurden durch die Analyse bestätigt gefunden.

## § VI.

### Einwirkung von HCl auf Valeraldehyd von Gustav Bruylants.

Leitet man durch stark abgekühlten Valeraldehyd einen Strom von trockner Salzsäure, so wird dieselbe stark absorbirt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet sich bald in zwei Schichten; die untere ist Wasser, welches man decantirt. Man destillirt das ölige Produkt, nachdem man es über $CaCl_2$ getrocknet hat. Es geht zwischen 150 und 250° ganz über.

Es hat sich ein grosser Theil von dem Aether

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10}Cl \\ C_5H_{10}Cl \end{matrix}\right\} O$$

gebildet. Dieser siedet bei 180°.

## §. VII.

### Ueber polymerisirte Aldehyde von Gustav Bruylants.

#### Polymerer Valeraldehyd.

Um den Valeraldehyd zu trocknen, brachte ich ihn mit kohlensaurem Kali zusammen. Nach einigen Tagen war der Boden des betreffenden Gefässes mit einem fettigen Brei bedeckt, grösstentheils unlöslich in Wasser. Diese Masse wurde nach mehreren Waschungen mit kaltem Wasser zwischen starken Lagen von Filtrirpapier ausgepresst und in Aether gelöst. Die Flüssigkeit sich selbst überlassen verdunstet, hinterliess eine krystallinische Masse. Nach zwei- oder dreimaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | *a)* 69.35 | *b)* 69.42 | 69.76 |
| Wasserstoff | 11.90 | 12.11 | 11.62 |

Die Dampfdichte wurde gefunden 3.30, die des Valeraldehyds berechnet ist 3.00. Ich hatte es hier also mit einem polymeren Valeraldehyd zu thun. Die Dampfdichte des Trimeren sollte freilich das Dreifache des Valeraldehyds sein; aber es ist wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung der Wärme wieder ein Zerfallen stattgefunden hat und Valeraldehyd regenerirt wurde.

Der polymere Valeraldehyd bildet eine krystallinische Masse feiner, zarter, seidenglänzender Nadeln. Unlöslich in Wasser, löste er sich leicht in Alkohol, viel leichter noch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Erwärmt schmilzt er gegen 83—84°. Unter Einwirkung stärkerer Hitze sublimirt er nicht; sondern zersetzt sich gegen 108° in eine Flüssigkeit, welche nur schwierig durch Abkühlung wieder fest wird, und die mit Bisulfaten und mit Silberlösung die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der Aldehyde giebt.

Ich habe die Bedingungen untersucht, unter denen diese polymere Modification des Valeraldehyds sich bildet. Die Einwirkung von Salzsäure, der sich Hr. Borodine[1]) bedient hat, um polymeren Butylaldehyd darzustellen, und diejenige von Chlor, welche Hrn. Barbaglia[2]) dasselbe Ergebniss lieferte, hat mir nur unbedeutende Spuren von polymerem Valeraldehyd gegeben.

Er bildet sich ein wenig mehr in der Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amylidenchlorid entsteht. Es wurde sodann ein wenig Aldehyd regenerirt und grosse Mengen Chlorwasserstoffsäure frei. Beide Substanzen wirken auf einander so zu sagen im *status nascens*.

### Oenanthylaldehyd.

Der Oenanthylaldehyd, dargestellt nach der Methode von Parkinon, zwischen 155° und 160° siedend, wurde auf reines, granulirtes Kaliumcarbonat gegossen. Nach Verlauf von vier Tagen war die Masse fest. Das kohlensaure Kali wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Der Rückstand, zwischen Papier getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, wurde der Analyse unterworfen. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff ergab folgende Resultate:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73.68 | 73.73 |
| Wasserstoff | 12.28 | 12.05 |

Der polymerisirte Oenanthylaldehyd schmilzt bei 51°—52°. Gegen 160°—170° destillirt eine Flüssigkeit, welche bei Abkühlung leicht erstarrt, die aber vor dem Festwerden mit den Bisulfaten und mit salpetersaurem Silber die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde zeigt.

Durch Einwirkung von $HNO_3$ hat man früher mit Oenanthylaldehyd einen Körper erhalten, welcher bei 0° fest wird und bei 5° bis 6° schmilzt. Er siedete bei 260° und erhielt den Namen Metönanthol.

Hr. Borodine erhielt einen polymeren Körper (Siedepunkt 260°) durch Einwirkung von reinem Aetzkali auf Oenanthylaldehyd.

Der Acetaldehyd, der Behandlung mit reinem kohlensaurem Kali unterworfen, verharzt vollständig nach 2 bis 3 Tagen.

Bittermandelöl lieferte unter diesen Bedingungen nur sehr

[1]) Diese Berichte.
[2]) Diese Berichte.

schwierig Benzoïn in geringer Menge und erst nach Verlauf eines verhältnissmässig langen Zeitraumes. Fast die ganze Menge des Aldehyds geht in Benzoësäure über.

Nicht dasselbe gilt für Acroleïn. In eine Flasche gebracht, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, und welche kohlensaures Kali enthält, wird es nach Verlauf von 14 Tagen fest. Diese Masse zeigt alle Eigenschaften des Disacryls. Es ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in Säure, Schwefelkohlenstoff und den fetten Oelen; es löst sich nur schwierig in geschmolzenem Aetzkali.

Die einfache Bildungsweise, bei Ausschluss der Luft, wird den Beweis führen, dass das Disacryl (was auch Redtenbacher darüber sagen mag) nichts als eine polymere Modification des Acroleïns, und dieses selbst ein Aldehyd ist.

Löwen, 23. März 1875.

---

## 118. Friedrich Bente: Ueber anderweitige Darstellung von Levulinsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. März.)

Es ist kürzlich [1]) von B. Tollens und A. Freiherrn v. Grote eine Arbeit veröffentlicht über die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure. Auf Veranlassung des Herrn Tollens habe ich, da die aus Zucker erhaltene Säuremenge eine verhältnissmässig geringe ist, mich bemüht, ein anderes, sich eventuell zu ihrer Darstellung besser eignendes Rohmaterial aufzufinden und zu diesem Zwecke das Verhalten dreier Körper zu Schwefelsäure studirt, nämlich des Filtrirpapiers, des geschliffenen Tannenholzes und des Caragheenmooses.

Die Voraussetzung, Levulinsäure zu erhalten, hat sich in allen drei Fällen bestätigt, wenn auch die Erwartung, grössere Mengen derselben zu erhalten, nicht in Erfüllung ging. Die geringste Ausbeute lieferte das Tannenholz, die grösste das Caragheenmoos, und zwar entsprach die des letzteren ungefähr der Menge, welche man aus Rohrzucker erhält. Allein bei dem höheren Preise des Caragheenmooses empfiehlt sich dieses doch nicht zur Darstellung der Säure, wenn nicht weitere Untersuchungen günstigere Resultate ergeben.

Die Art und Weise ihrer Darstellung ist fast dieselbe, wie die von Tollens und v. Grote befolgte, indem eine 5procentige Säure zur Anwendung kam, mit welcher die oben genannten Körper 8 Tage lang im Salpeterbade gekocht wurden. Zu bemerken ist, dass die-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 175, S. 181 ff.

selben zuvor in dem gleichen Gewicht Pergamentpapiersäure (4 Gewichtstheile Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Wasser) zu lösen versucht wurden, was bei dem Holze nicht völlig, bei dem Filtrirpapier und Caragheenmoos dagegen sehr gut gelang, indem es mir möglich war, sogar 350 Grm. des letzteren in 250 Grm. der qu. Säure zu lösen. Die erhaltenen Lösungen wurden dann mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, dass die Säure die genannte Stärke besass.

Nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch gepulverten Marmor wurde die filtrirte, stark eingedampfte, nun syrupförmige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Ausschütteln mit Aether neben Ameisensäure die Levulinsäure erhalten, aus welch letzterer nach völligem Verdampfen der Ameisensäure auf dem Wasserbade durch Sättigen mit Zinkoxyd das Zinksalz dargestellt wurde. Da dieses aber nicht das am besten charakterisirte Salz der Säure ist, so stellte ich durch Versetzen der gesättigten Lösung desselben mit concentrirter salpetersaurer Silberlösung das Silbersalz dar, welches nicht nur bei der Analyse die für das levulinsaure Silber erforderlichen Silberprocente ergab, sondern dessen Winkelgrössen auch genau mit denen des aus Zucker dargestellten levulinsauren Silbers übereinstimmten. Auch das Zinksalz der aus Filtrirpapier bereiteten Säure ergab bei der Zinkbestimmung gut auf das levulinsaure Salz stimmende Zahlen.

Neben dieser Säure erhielt ich in allen Fällen, wie oben bemerkt, Ameisensäure, welche durch die gewöhnliche Reaction mit salpetersaurem Silber erkannt wurde.

Papier und Holz lieferten ausser den genannten Säuren Traubenzucker, das Caragheenmoos dagegen einen bis jetzt nicht krystallisirenden, süssschmeckenden Syrup, der das polarisirte Licht schwach links dreht, und dessen Untersuchung mich noch beschäftigt.

Ich muss nun noch einen Versuch erwähnen, das levulinsaure Silber auf andere als die oben erwähnte Weise darzustellen. Ich zersetzte nämlich die Mutterlauge des aus Caragheenmoos erhaltenen Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff und sättigte die so erhaltene freie Säure nach dem Verdampfen des letzteren mit Silberoxyd unter längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und schliesslichem Aufkochen. Allein ich erhielt so nicht das gewünschte, an seiner Krystallform so leicht kenntliche, sondern ein anderes in kleinen, gelblichen Warzen krystallisirendes, in Wasser schwer, in concentrirter neutraler $Zn(NO_3)_2$ Lösung leicht lösliches Salz, welches, wie die Elementaranalyse und Silbenbestimmung zeigte, ein mit dem levulinsauren Silber isomeres Salz zu sein scheint.

Da die Vermuthung nahe lag, dass der erhaltene Körper durch Oxydation aus der Levulinsäure entstanden sein möchte, so versuchte ich aus reiner Levulinsäure, welche Herr Tollens mir gütigst

überliess, durch Sättigen mit Silberoxyd dieselbe Verbindung zu erhalten, aber — vergeblich. Ich erhielt statt dessen reines levulinsaures Silber.

Aus dem oben erwähnten mit Silberoxyd aus Caragheenmoos erhaltenen Salze habe ich durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden, dieselbe mit Zinkoxyd gesättigt und ein gut krystallisirendes Salz erhalten, welches nach mehrtägigem Stehen an der Luft einen sehr stark hervortretenden Geruch nach Nüssen zeigt, was an eine Beobachtung von Tollens[1]) und v. Grote erinnert, welche beim Sättigen roher Levulinsäure mit Zinkoxyd denselben Geruch bemerkten. Nach dem Zersetzen dieses Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff und Sättigen der isolirten Säure mit Silberoxyd erhielt ich wieder das warzenförmige Silbersalz — ein Beweis, dass die Krystallform nicht durch verunreinigende, fremde Dinge bedingt ist.

Weiter angestellte Versuche ergaben nun, dass dieses warzenförmige Silbersalz nicht nur aus Caragheenmoos erhalten werden kann, sondern dass das Zinksalz der Säure auch in der Mutterlauge des levulinsauren Zinks enthalten ist, welches man aus Holz und Papier erhält. Und zwar gelang es, nicht allein das Silbersalz durch Sättigen der freien Säure mit Silberoxyd darzustellen, sondern auch durch Versetzen einer sehr stark concentrirten Probe jener Mutterlage mit concentrirter salpetersaurer Silberlösung. Die Krystalle des Salzes sind mit Hülfe des Mikroskopes leicht zu erkennen, da die Form derselben eine sehr charakteristische ist. Sie bestehen aus eirunden oder kreisförmigen Warzen, deren Umkreis ganz mit spitzen Nadeln besetzt ist. Die Eigenschaften dieser erhaltenen Verbindung gedenke ich noch weiter zu studiren und werde demnächst darüber berichten.

Beim Schluss meiner Mittheilung erhalte ich die soeben erschienene Arbeit von A. Stutzer[2]) über „die Rohfaser der Gramineen". Derselbe sagt hierin: er habe durch Kochen von Cellulose mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) keine Levulinsäure erhalten. Allein der Beweis für die Abwesenheit derselben scheint mir noch nicht sicher erbracht zu sein, indem Stutzer zur Entfernung der Schwefelsäure Chlorbarium angewendet hat, somit freie Salzsäure in der Lösung enthalten war, deren Menge er durch directen Zusatz dieser Säure noch vergrösserte, und diese die Levulinsäure beim Eindampfen eventuell zerstört haben kann, da dieselbe nach einer mündlichen Mittheilung von Tollens durch concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur verharzt wird.

Es dürfte sich deshalb empfehlen, den Versuch mit Anwendung von kohlensaurem Baryt noch einmal zu wiederholen.

Agricultur-chemisches Laborat. in Göttingen, Ende März 1875.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 175, S. 185.
[2]) Inaugural-Dissertation 1875.

## 119. Hugo Schiff: Zur Constitution des Chlorhydrats.

(Eingegangen am 1. April.)

In diesen Berichten VIII, S. 287 führt Hr. C. Göpner (nach einer Angabe Otto's) an, dass die in den meisten „anorganischen Lehrbüchern" sich vorfindende Ansicht, es könne das Chlorhydrat $Cl^2 + 10H^2O$ als $ClHO + HCl + 9H^2O$ betrachtet werden, von mir herrühre. Es ist mir jedoch nicht bewusst, dass ich jemals eine solche Ansicht schriftlich geäussert hätte, und sie ist in der That auch viel älteren Datums. Bereits in den früheren Ausgaben des Gmelin-schen Handbuches wird in Betracht gezogen, ob in den Verbindungen von Chlor mit Wasser nicht unterchlorige Säure angenommen werden könne. Auch nicht sehr lange nach Entdeckung der unterchlorigen Säure (Balard 1833) ist, ich glaube von Schönbein, geäussert worden, dass die Annahme, das Chlorhydrat enthalte eine Säure des Chlors, sehr zu Gunsten der Zusammengesetztheit des Chlors in der Form der älteren Muriumtheorie spräche. Man könne dann das Chlorhydrat als ein Säurehydrat $MuO^3.HO$ (O = 8) betrachten und es würde hierdurch die Ausnahmestellung des Hydrates eines Elementes durch eine den Chemikern geläufige Betrachtungsweise ersetzt. Hierfür spräche auch die Thatsache, dass das Chlor sich direkt mit basischen Oxyden verbinde. Dieselbe Parallele zwischen Chlorhydrat und Hypochloriten, welche noch heute Hr. Göpner zu Gunsten einer Zerlegbarkeit des Chlormoleküls in gleichartige Theile anführt, wurde damals von einigen Chemikern (auch Berzelius neigte einigermassen dazu) als zu Gunsten einer möglichen Zersetzbarkeit des Chlors in ungleichartige Theile sprechend betrachtet.

Dass irrthümlicher Weise die obige Ansicht mir zugeschrieben worden, beruht vielleicht auf Verwechslung mit einigen Angaben über die krystallisirten Hydrate der schwefligen Säure (Annalen, Bd. 107, S. 312); bezüglich des Chlorhydrats können viel eher gegründete Bedenken gegen die Ansicht, es sei ein Hydrat der unterchlorigen Säure, angeführt werden.

Wasser löst etwas über 100 Volume unterchloriger Säure. Wiegt ein Liter der letzteren 3.88 Gr., so enthält die Lösung etwa 30 pCt. Säure, und eine derartig concentrirte Lösung zersetzt sich selbst im zerstreuten Lichte sehr rasch. Nane ebenso viel unterchlorige Säure (etwa 25 pCt.) wäre in dem als $ClHO + HCl + 9H^2O$ betrachteten Chlorhydrat vorhanden, und dennoch lässt sich das Chlorhydrat lange Zeit unverändert aufbewahren. Man müsste hier annehmen, dass HCl, welche bei mittlerer Temperatur (gegen 20°) auf concentrirte HClO rasch zersetzend wirkt, bei nur sehr wenig niedriger Temperatur (gegen 10°) gerade im Gegentheil zur Haltbarkeit von HClO beitrage; aber eine solche Annahme scheint nicht statthaft.

Es ist bereits von Milbou (1849) nachgewiesen worden, dass eine geringe Menge von HClO selbst bei mittlerer Temperatur neben HCl existiren könne und es kann dies um so mehr bei niedriger Temperatur im Hydrate der Fall sein, ohne dass die geringe Menge von HClO einen Einfluss auf die Hydratbildung zu haben braucht. Bei dem Schütteln mit Quecksilber trägt die HClO jedenfalls zur Sublimatbildung bei und dass bei Anwendung von Chlorhydrat mehr Sublimat gebildet wird, liegt wohl daran, dass das in der Verbindung vorhandene, stark condensirte Chlor auf das Quecksilberchlorür chlorirend einwirkt.

Hr. Göpner empfiehlt das Studium der Einwirkung des Chlorhydrats auf organische Substanzen, aber diese ist gerade in Bezug auf die vorliegende Frage bereits von Faraday studirt worden und er hebt hervor, dass Chlorhydrat auf organische Substanzen ganz wie freies Chlor wirkt. Ebenso wirkt es auch auf die Epidermis; es bringt keine Färbung oder Aetzung hervor, wie es zu erwarten wäre, wenn die Krystalle so reich an unterchloriger Säure wären.

Chlorhydrat zeigt keine Neigung zum Verpuffen, auch nicht, wenn man es auf warme, concentrirte Schwefelsäure wirft.

Die Bildung des Hydrats kann an und für sich nicht als Beweis für eine etwaige Umsetzung zwischen $Cl^2$ und $H^2O$ angesprochen werden, da für keines der möglicher Weise entstehenden Umsetzungsprodukte die Hydratbildung nachzuweisen ist. Wenn aber HClO und HCl jedes für sich allein kein Hydrat bildet, wohl aber nach Hiller beide zusammen, so muss man wohl annehmen, dass HCl und HClO nicht mehr unverändert im Hydrat vorhanden sind. Und wenn man andererseits weiss, dass Chlor direkt das Hydrat zu bilden vermag, nicht aber HCl oder HClO, und dass im Gegentheil letztere beiden Säuren sich bei mittlerer Temperatur zu $Cl^2 + H^2O$ umsetzen, so möchte dies doch am ehesten zu der Annahme berechtigen, dass auch noch bei sehr wenig niedriger Temperatur jene beiden Säuren sich in gleicher Weise und zu demselben Körper (Chlor) umsetzen, mit welchem direkt das Hydrat erzeugt werden kann.

Es kann aber auch Einiges zu Gunsten der Ansicht aufgeführt werden, dass das Chlor im Hydrat nicht mehr ganz unverändert enthalten sei. Das trockene Chlorhydrat besitzt bei seinem hohen Chlorgehalte (28 pCt.) einen viel schwächeren Chlorgeruch, als das nur 0.7 pCt. Chlor enthaltende, gesättigte Chlorwasser; dies kann aber durch eine geringere Tension des im Hydrate enthaltenen Chlors seine Erklärung finden.

Das Chlorhydrat ist nur schwach gelb gefärbt, und man sollte doch erwarten, dass eine an freiem Chlor so reiche Verbindung intensiver gefärbt sei als gesättigtes Chlorwasser. Schreibt man dem Wasser nur die Rolle von Krystallwasser zu, so ist überdies zu bedenken,

dass Verbindungen gefärbter Körper mit Krystallwasser doch in fast allen Fällen viel intensiver gefärbt sind als jene Körper in wasserfreiem Zustande. Allerdings haben gefärbte Körper in vielen Fällen bei niedriger Temperatur eine weniger intensive Färbung; vergleicht man aber gegen +10° die Farbe von Chlorhydrat mit derjenigen des Chlors, so sieht man leicht ein, dass die helle Farbe des Hydrats ihre Ursache nicht in einer Temperaturerniedrigung haben kann. Die Ursache der geringen Farbintensität ist also noch zu suchen, jedenfalls aber spricht diese nicht für, und vielleicht eher gegen das Vorhandensein von unterchloriger Säure.

Vorstehende Bemerkungen beziehen sich auf Beobachtungen, welche ich in Bern im Winter 1858/59 durch die Güte des Hrn. A. Tenner (jetzt in Darmstadt) zu sammeln Gelegenheit hatte. Während des damaligen kalten Winters hatten sich bei Chlorentwickelung im Grossen wahrhaft unbesiegbare Mengen von Chlorhydrat in prachtvollen Krystallen angesammelt. Ich benutzte dieselben damals zu verschiedenen Versuchen, welche aber im Ganzen nichts wesentlich Neues lieferten.

---

## 120. Oscar Brefeld: Ueber einige Reagentien auf freien Sauerstoff und über die Bedeutung desselben für die Vermehrung der Hefezellen.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nachdem Hr. Moritz Traube einen Angriff des Hrn. Friederich Mohr[1]) gegen mich, der jüngst mit einem Fuder gährenden Mostes beweiskräftig ausgerüstet in den Kampf der Parteien einlenkte, in einer Bemerkung abgewiesen hat, gegen welche ich nichts einwenden will, hat er zugleich in seiner Entgegnung[2]) die Aufmerksamkeit der Leser dieses Blattes auf einen Gegenstand abermals gelenkt, der nunmehr an eben dieser Stelle einer allgemeinen Beleuchtung dringend bedürftig erscheint; er betrifft die Bedeutung des freien O bei dem Wachsthum und der Vermehrung der Hefezellen, und den Nachweis von freiem O durch Reagentien.

Ich übergehe deshalb die Entgegnung des Hrn. Traube, ebenso die kritisirenden Erörterungen[3]) meiner Versuche, durch welche ich bewiesen habe, dass Hefezellen ohne freien O nicht wachsen und sich vermehren können; ich gehe deshalb nicht darauf ein, weil, wie ich zeigen werde, durch sie ihre Beweiskraft nicht berührt wird, und namentlich deshalb nicht, weil jeder Leser sich bei der Durchsicht meiner

---

[1]) Diese Berichte, VII. Jahrgang, No. 15, Seite 1421—27.
[2]) Diese Berichte, VII. Jahrgang, No. 19, S. 1756—60.
[3]) Diese Erörterungen des Hrn. Traube betreffen so selbstverständliche Dinge bei chemischen Versuchen, dass es mir, der ich Chemiker bin, auch nicht von Ferne einfallen kann, darüber ein Wort zu verlieren.

Arbeiten überzeugen wird, dass der vom Hrn. Traube meiner Arbeit entnommene Satz ein willkürlich aus dem Zusammenhange gerissenes Bruchstück ist, aus welchem er, in dieser Form der Wiedergabe, eine Controverse herzuleiten suchte, die bei einer Wiedergabe der Beweisführung meiner Versuche[1]), die Hr. Traube den Lesern dieses Blattes nicht mitgetheilt hat, gar nicht möglich ist. Ich muss es mir ebenso leider für diesmal versagen, auf die engere Ausführung der Versuche des Hrn. Traube einzugehen; ihre Fehler wird indess jeder, der Chemiker ist, der nur einmal in seinem Leben ein Barometer gemacht hat, der die nicht geringen Fehlerquellen praktisch kennen gelernt, welche bei unseren gasometrischen Methoden unvermeidlich sind, schon bei oberflächlicher Durchsicht erkennen; ich muss es mir hier versagen, weil ich beabsichtige, diesmal nicht gegen Hrn. Traube zu schreiben, vielmehr allein eine Klarstellung der oben angeführten Sätze herbeizuführen, soweit die Sache selbst und die Interessen der Wissenschaft dabei in Betracht kommen. Ich will aber nicht unterlassen zu bemerken, dass ich bereit bin, sowohl die Versuche des Hrn. Traube als unrichtige darzulegen, als den Beweis weiter zu geben, als es hier geschehen ist, dass die daraus als Thatsachen abgeleiteten Schlüsse, als eine Kette von Unrichtigkeiten und von unhaltbaren Widersprüchen gelten müssen, in denen nicht Thatsachen, sondern subjective Auffassungen des Autors sprechen. — Dagegen dürfte es den von mir beabsichtigten Zwecken angemessen sein, die 2 Sätze, in denen die Ergebnisse der Traube'schen Forschungen[2]) auf diesem Gebiete gipfeln, als Ausgangspunkte für unsere Betrachtungen und weiteren thatsächlichen Mittheilungen, die ich daran anschliessen will, in den Vordergrund zu stellen.

Hr. Traube sagt erstens: „Entwickelte Hefe vermag sich ohne freien O auf Kosten von Eiweissstoffen zu vermehren."

Wie sollen die Hefezellen das machen? Wie sollen sie sich ohne freien O von Eiweissstoffen vermehren? Sie müssen nothwendig, wenn sie sich von Eiweissstoffen vermehren sollen, diese zersetzen, Zellmembranen und die ganze Masse neuer Verbindungen aus ihnen bilden, wie sie für eine Vermehrung der Zellen nothwendig sind. Hierzu sind aber eine grosse Zahl von chemischen Umsetzungen, Veränderungen und Neubildungen von Stoffen nöthig, welche immerfort chemische Kraft und Wärme erfordern, um diese Processe einzuleiten und die gewiss nicht geringe Arbeit zu leisten, welche hierbei erforderlich ist und verbraucht wird. Woher soll die Kraft zu all diesen Actionen kommen? Besitzen die Eiweissstoffe diese Kraft? — So wenig

[1]) Ich verweise den Leser auf meine ausführliche 1. Mittheilung in den landw. Jahrbüchern des Königl. Preuss. Landes-Oekonomie-Collegiums, Jahrgang III, 1. Heft, Seite 21—25 meines Aufsatzes „über Alkoholgährung."

[2]) Diese Berichte, VII. Jahrgang, No. 11.

wie ein Wagen die Kraft besitzt zu laufen, wenn er nicht geschoben wird, so wenig vermögen sich Hefezellen von Eiweissstoffen ohne die Mitwirkung des freien O zu vermehren; die Annahme ist eine Absurdität. Gegenüber dieser Annahme des Hrn. Traube, dass die Hefe sich von Eiweissstoffen ohne freien O vermehren kann, hat doch wenigstens die Auffassung von Pasteur[1]) einen vernünftigen und fassbaren Sinn. Er nimmt neuerdings an, „dass die Hefe, indem sie den Zucker vergährt, durch die bei dieser Zersetzung frei werdende Wärme, (welche in der That nicht unbedeutend ist, weil die in dem Zucker vorhandene chemische Spannkraft bei seiner Spaltung und Rückführung in einfachere Verbindungen, nämlich in Kohlensäure und Alkohol, sich ablöst und als Wärme frei wird) — dass eben durch diese Wärme die Hefe die nothwendige Kraft empfängt, um ohne freien O zu wachsen.“ Vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus ist dies wenigstens denkbar, es ist aber von chemisch-physiologischen Gesichtspunkten aus betrachtet nicht möglich. Die lebenden Zellen brauchen, wenn sie wachsen sollen, nicht bloss Wärme, wie sie stets bei dem Processe der Athmung frei wird und zu einer Reihe von Lebensfunctionen die Kraft giebt; sie bedürfen des freien mit der Athmung aufgenommenen O ebensosehr, sie bedürfen seiner als Actionsmittel, um mit den aufgenommenen Nährstoffen diejenigen Veränderungen und Umsetzungen, die grosse Summe von chemischen Zersetzungen und Neubildungen von Stoffen, wie sie die Zellen bei der Vermehrung brauchen, einzuleiten und auszuführen. Der freie O ist hier das Agens wie die Feder in einer Maschine, nimmt man sie weg oder ist sie abgelaufen, so muss sie nothwendig stille stehen. Dies ist der einfache und natürliche Grund, wesshalb ohne freien O keine Vermehrung der Zellen möglich ist; er gilt für alle lebenden Wesen ausnahmslos. Die entgegengesetzten Angaben von Pasteur, von Cohn und von Traube sind unrichtig, sie streiten von vorn herein wider die elementarsten Sätze der Chemie und der Physiologie. Ich habe aber ihre Unrichtigkeit durch meine Versuche unwiderlegbar erwiesen, indem ich zeigte, „dass die Hefe nicht wächst, wenn der freie O fehlt und so lange er fehlt, dass sie nur wächst, wenn und so lange er zugegen ist, oder wiederwächst, wenn es von Neuem zutritt.“ Ich machte in besonderen Apparaten die einzelnen Hefezellen der continuirlichen Beobachtung zugänglich, was bis dahin Niemandem gelungen ist und schloss in dieser Art jede Täuschung, jede Fehlerquelle bei meinen Versuchen aus. Durch die Variation meiner Versuche gelang es mir, nicht bloss mit Sicherheit zu zeigen, dass die Hefe ohne freien O nicht wachsen kann, es gelang mir ebenso den Beweis zu geben, dass sie bei so geringen Men-

[1]) Compt. rend. 1872, B. 75, S. 784—790.

gen freien O noch wachsen kann, wie es, mit wenigen Ausnahmen, andere Organismen nicht zu thun vermögen. Die Hefe erwies sich in diesem Verhalten als ein äusserst feines Reagenz auf freien O, von dem sie die kleinsten Spuren durch Wachsthum anzeigt. — Hr. Traube stützt nun seinen oben erwähnten Satz auf ein anderes Reagenz auf freien O, nämlich auf entfärbte Indigoschwefelsäure, die sich an der Luft, also bei Zutritt von freiem O bläut. Er behauptet, völlig sauerstofffreie Nährlösungen für Hefe hergestellt zu haben, „weil sein Reagenz in diesen farblos blieb." Ich will jetzt darthun, indem ich beide Reagentien auf freien O, die Indigoschwefelsäure und die Hefe einander vergleichend gegenüberstelle, dass das Traube'sche Reagenz gegenüber der Hefe nichts taugt, und dass Hr. Traube, indem er den Werth und die Feinheit der Hefe gegenüber der Indigoschwefelsäure bestreitet, hierdurch den Beweis liefert, dass er von dem Werthe und den Leistungen der Reagentien überhaupt keine klare Vorstellung besitzt und endlich, dass seine obigen Schlussfolgerungen falsch sind, wie er sie aus seinen Versuchen zieht, dass diese vielmehr das Gegentheil von dem beweisen was sie nach Hr. Traube beweisen sollen. — Was sind Reagentien? Sie sind Hülfsmittel, mit denen wir in einer für die Sinne wahrnehmbaren Weise die Gegenwart bestimmter Stoffe durch das Eintreten bestimmter Erscheinungen erkennen und umgekehrt auf ihre Abwesenheit schliessen können, wenn die bestimmte Erscheinung nicht eintritt. Der Werth und die Sicherheit der Reagentien sind ausschliesslich nach den Sätzen der Erfahrung, auf empirischem Wege festgestellt, und wir sagen hiernach: ein Reagenz ist um so feiner, je mehr es ein anderes in dem Nachweise kleiner Mengen überbietet. Jedes Reagenz hat nur einen relativen Werth der Feinheit, es gilt so lange als das feinste, als wir eben kein besseres, kein feineres kennen. Reagentien von absoluter Feinheit giebt es nicht, die Feinheit hat nämlich immer da ihre Grenzen, wo uns einerseits die Vergleichspunkte, also die Kenntniss eines feineren ausgeht, andrerseits die Wahrnehmungsfähigkeit unserer Sinne und die Hülfsmittel sie zu verschärfen ihre Grenzen haben. Dass der Geruch in dieser Beziehung das Auge bei weitem übertrifft, ist bekannt. Heinrich Rose, der erste Analytiker seiner Zeit, pflegte darum in diesem Sinne bei jeder Gelegenheit zu sagen, „die Nase, meine Herren, ist das feinste Reagenz." Ebenso ist es bekannt, dass das bewaffnete Auge Erscheinungen erkennt, welche vorher mit unbewaffnetem Auge nicht sichtbar waren. Es zeigen sich z B. in einem Wassertropfen, welcher dem blossen Auge klar erscheint, eine Menge substanzieller Verunreinigungen mit dem Mikroskope, von deren Existenz wir vorher keine Ahnung hatten. Wir nannten darum früher ein Wasser rein, wenn wir darin nichts sahen, während wir es jetzt als schmutzig bezeichnen, wenn wir substanzielle Verunreinigungen mit dem Mikroskope darin

nachweisen können; und dieser Nachweis geht um so weiter, je weiter die Leistungskraft unserer Mikroskope steigt. Aber gesetzt den Fall, wir sähen mit dem besten Mikroskope nichts mehr, ist damit bewiesen, dass überhaupt keine Verunreinigungen mehr da sind? Wird wohl ein Mensch, der Anspruch macht Naturforscher zu sein, sich beikommen lassen, daraus etwas anderes zu schliessen, als dass mit unseren derzeitigen Hülfsmitteln nichts mehr nachgewiesen werden kann? Es ist eben damit nichts weiter bewiesen, als dass hier ein relatives, aber gewiss kein absolutes Ende erreicht ist. Wenn darum Hr. Traube mit unbewaffnetem Auge seine Indigolösung nicht blau werden sieht in den betreffenden auf freien O zu prüfenden Medien, so beweist dies folglich gar nichts anderes, als dass mit seinem Reagenz kein freier O mehr nachweisbar ist; aber es beweist wahrlich nicht, dass keiner da ist, dass das Medium völlig sauerstofffrei ist, wie Hr. Traube zu schliessen wagt. Welcher Mensch kann den absoluten Beweis beibringen, dass es überhaupt irgend ein sauerstofffreies Medium giebt! Wer kann auch mit dem feinsten Reagenz irgend einen anderen als relativen Beweis beibringen, den nämlich, dass eben mit diesem Reagenz nichts mehr nachzuweisen ist! Und ein Reagenz von der Qualität desjenigen, welches Hr. Traube anwendet, soll auf der Grenze der Unfehlbarkeit stehen? Ein Reagenz von solcher Rohheit? Eine blaue Farbenerscheinung in einer Flüssigkeit mit blossem Auge beobachtet? Ist das die moderne Grenze der Wissenschaft? Ich denke ein wirklicher Chemiker muss sich sträuben, so den gegenwärtigen Standpunkt seiner Wissenschaft dargestellt zu sehen; sich vorreden zu lassen, dass mit einem solchen Reagenz die Grenze seiner Wissenschaft erreicht ist, dass damit ausgeschlossen sein soll, dass es Reagentien giebt, welche dieses weitaus an Feinheit überbieten.

Die Behauptung des Hrn. Traube, „dass er eine Nährlösung hergestellt mit lebender Hefe, welche vollkommen sauerstofffrei war, deshalb, weil entfärbte Indigolösung sich darin nicht bläute,“ schwebt vollkommen in der Luft, sie kann unmöglich die eines chemisch gebildeten Mannes sein, worauf Hr. Traube im Gegensatze zu mir, den er für einen Morphologen ausschliesslich hält, Anspruch erhebt.

Gehen wir weiter. Wie beweist Hr. Traube die Wirksamkeit und die Feinheit seines Reagenz? Er sieht, dass es an der Luft blau wird, dass es aber farblos bleibt, wenn es von der Luft abgeschlossen ist. Aus der Differenz der Erscheinungen bei Luftzutritt einerseits, bei Luftabschluss andererseits schliesst er auf die Wirksamkeit des freien O bei der eintretenden Bläuung, und umgekehrt, dass sie dazu dienen könne, den freien O anzuzeigen; er macht die Vermuthung zur Thatsache dadurch, dass er empirisch feststellt, dass eine von der Luft abgeschlossene, entfärbte Indigolösung sich immer bläut,

wenn alle Verhältnisse dieselben bleiben, wenn allein die früher ausgeschlossene Luft, also der freie O wieder zutritt. Er beweist folglich die Wirksamkeit und die Feinheit seines Reagens in der Art, dass er durch Erfahrung feststellt, dass es unverändert bleibt ohne freien O, dass es sich aber in einem bestimmten Sinne verändert, wenn O zutritt. Die hierbei eintretende Veränderung oder den Mangel dieser Veränderung, ihr Nichteintreten, beobachtet er mit blossem Auge. — Wie verhält sich nun dies Reagens auf freien O zu dem meinigen, zu der Hefe? Ich sehe, dass die Hefe wächst bei Gegenwart von freiem O, ich sehe, dass sie aufhört zu wachsen unter Verhältnissen, wo alle Lebensbedingungen zum Wachsthum gegeben sind mit Ausschluss von freiem O, ich schliesse aus der Differenz der Erscheinungen, dass hier der freie O eine Rolle spielt, ich erweise es durch Erfahrung, indem ich zeige; dass die Hefe jedesmal weiterwächst, wenn ich alle Verhältnisse bestehen lasse, und nur dem freien O wieder Zutritt gestatte. Die Erscheinung selbst beobachte ich mit dem Mikroskope bei 300facher Vergrösserung, weil man sie mit blossem Auge gar nicht sehen kann. (Ich verweise hier auf die Versuche in meinem oben citirten ersten Aufsatze über Alkoholgährung, welche Hr. Traube den Lesern dieser Zeitschrift nicht mitgetheilt hat.) Ich schliesse deshalb als Chemiker, mit dem gleichen Rechte, wie man bei der Anwendung von irgend einem chemischen Reagenz schliesst, wie auch Hr. Traube bei der Anwendung seiner Indigolösung geschlossen hat, dass die Hefe ein Reagens auf freien O ist. Ich schliesse ebenso mit vollem und demselben Rechte aus meinen Versuchen, dass die Hefe ohne freien O nicht wachsen kann, wie Hr. Traube berechtigt ist anzunehmen, dass die entfärbte Indigolösung sich nicht bläuen kann ohne freien O; beide Sätze sind durch *die* Erfahrung erwiesen, dass Bläuung und Wachsthum durch freien O vermittelt werden. Es folgt hieraus, dass in der Anwendung der Indigolösung und der Hefe, in ihrer Bedeutung als Reagentien auf freien O, im Prinzipe vollkommene Uebereinstimmung herrscht. Es fragt sich nun, welches ist der Unterschied zwischen beiden Reagentien? Der Unterschied ist folgender.

In der Feinheit der Reagentien, in ihrer Fähigkeit Spuren von freiem O nachzuweisen, besteht eine ganz eminente Differenz zwischen der Indigolösung und der Hefe. Die Hefe mit 300malig verschärftem Auge beobachtet, weist Spuren von freiem O durch Wachsthum und Vermehrung dort nach, wo das blosse Auge des Hrn. Traube keine Färbung der Indigolösung mehr sehen kann. Eine blaue Farbennuance, die an sich in schwachen Tönen schwer zu sehen ist, die jeder Mensch anders sieht, die viele Menschen gar nicht

sehen können, mit ihren optischen Täuschungen, mit unbewaffnetem Auge gesehen, steht hier als Reagenz einer Beobachtung gegenüber, die alle Menschen, die sehen können, gleich sehen, die man mit modernen Hülfsmitteln der Zeit, mit 300facher Vergrösserung des Mikroskopes sieht, die von solcher Feinheit ist, dass das unbewaffnete Auge bei Weitem nicht ausreicht, sie zu sehen [1]). Soll ich einen naheliegenden Vergleich aus der Chemie wählen, um den Unterschied beider Reagentien klar darzulegen, so kann ich sagen: die Feinheit meines Reagenz zum Nachweise kleiner Mengen von freiem O verhält sich zu dem des Hrn. Traube, wie der Nachweis durch Spectralanalyse zu den Hülfsmitteln, welche vor ihrer Anwendung für die Beurtheilung der Reinheit von chemischen Verbindungen massgebend waren. Wie es durch Einführung des Spectralapparates in die Chemie durch meinen verehrten Lehrer Bunsen möglich geworden ist, dort die Existenz von Stoffen nachzuweisen, wo man vorher auch nicht eine Spur von ihnen auffinden konnte, so ist es auch hier der Fall. Das 300malig verschärfte Auge eines jeden Menschen, der sehen kann, sieht eine Erscheinung an einer lebenden Pflanzenzelle, welche die Gegenwart von Spuren freien O anzeigt, die vorher mit keinem Hülfsmittel der Chemie mehr nachweisbar waren. Den sprechenden Beweis hierfür liefern die Traube'schen Versuche; hier zeigte die wachsende Hefe den freien O an, den er vorher in derselben Lösung durch Reagentien, durch seine Indigolösung vergeblich nachzuweisen suchte, (dessen Gegenwart aber wahrlich kein Chemiker und Physiker bezweifeln wird, der mit Kritik liest, wie Hr. Traube bei seinen Versuchen verfahren ist). Die Traube'schen Versuche beweisen also das Gegentheil von dem, was sie beweisen sollen, nämlich, dass die Medien nicht sauerstofffrei waren, welche Hr. Traube herstellte, eben weil die Hefe noch wuchs und durch Vermehrung die Gegenwart des freien O anzeigte, sie sind nur allein eine Bestätigung meiner Angabe, dass die Hefe ein äusserst feines Reagenz auf freien O ist, mit dem man Spuren dort nachweisen kann, wo alle Reagentien der Chemie uns in Stich lassen. Die physiologische Botanik ist an dieser Stelle der Chemie vorausgekommen und hat ihr

[1]) Dass mit der Hefe immerhin nur ein relativ feines Reagenz auf freien O gefunden ist, dass es nur so lange als das feinste gelten kann, als wir eben kein besseres kennen, ist nach dem früher Gesagten selbstverständlich. Ebenso selbstverständlich ist es, dass, wenn ich sage, „die Hefe kann ohne freien O nicht wachsen," dies in dem Sinne zu nehmen ist, wie man von allen Reagentien spricht, niemals aber im absoluten Sinne des Wortes. Ich spreche damit nur aus, dass sie in Medien nicht wachsen kann, deren Sauerstoffgehalt unter bestimmte Grenzen sinkt, wo er sich jedem Nachweise entzieht, die wir darum als sauerstofffrei beurtheilen und bezeichnen, eben weil wir ihn nicht mehr nachweisen können. Ob sie wirklich sauerstofffrei sind, darüber können wir nichts aussagen, weil uns an dieser Stelle die wissenschaftlichen Hülfsmittel verlassen, weil hier der zeitgemässe Endpunkt der Wissenschaft erreicht ist.

ein Hülfsmittel gegeben für den Nachweis von freiem O, welches alle bekannten bei weitem an Feinheit überbietet [1]). Es handelt sich hier um physiologische Fragen, welche auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Botanik liegen; in einer Polemik ist es unvermeidlich, dass die Physiologie der Chemie gegenübergestellt wird, dass chemische und physiologische Methoden vergleichsweise gegen einander geführt werden; ich habe die Beruhigung, dass hier, so weit es die wissenschaftliche Methode und die klare, unbefangene Beurtheilung ihres Werthes und relativen Höhepunktes angeht, die Physiologie der Chemie gegenüber in keinem ungünstigen Lichte erscheint.

Ich habe dargethan, dass der erste Satz der Traube'schen Forschung auf dem Gebiete der Physiologie grundfalsch ist und gezeigt, dass seine Versuche, soweit sie überhaupt etwas beweisen, das Gegentheil von dem beweisen, was sie beweisen sollen, was Hr. Traube als durch sie erwiesen daraus abgeleitet hat. Gehen wir nun zum zweiten Satze des Hrn. Traube über, er lautet:

„Hefekeime entwickeln sich in den günstigsten Medien ohne freien O nicht."

Ich habe schon in meinem ersten Abweise der Traube'schen Forschungen dargelegt, dass in diesem Satze das Gegentheil von dem behauptet ist, was Hr. Traube in dem ersten Satze ausgesprochen hat, und habe darauf kurz bemerkt, was Niemand bestreiten wird und auch Hr. Traube nicht widerlegt hat, dass von zwei entgegengesetzten Behauptungen mit Nothwendigkeit eine falsch sein muss, wenn sie nicht eben alle beide unrichtig sind. Ich will jetzt zeigen, dass hier das letztere zutrifft und beweisen, dass der zweite Satz ebenso falsch ist wie der erste.

Was sind Hefekeime? Jeder mycologisch gebildete Botaniker weiss, dass jede Hefezelle einen Hefekeim repräsentirt; dass aber diese Zellen sich gleich verhalten, kann auf das leichteste durch Versuche dargethan werden.

Es giebt nun ausser gewöhnlichen Hefezellen noch Hefesporen, Gonidien, welche sich durch Theilung im Innern einer Hefezelle bilden. Sollen diese Zellen vielleicht als Keime gelten? Es ist dies denkbar, und ebenso denkbar, dass sie sich anders verhalten wie ge-

[1]) Ich habe hierauf bereits in meinem ersten Aufsatze hingewiesen, landw. Jahrbücher S. 21. Die Hefezelle reagirt durch Wachsthum mit solcher Feinheit auf freien O, dass wir seine Gegenwart mit Leichtigkeit an Stellen und in Medien nachweisen können, namentlich in Gasen, die früher für rein galten, wie am besten aus den Traube'schen Versuchen erhellen dürfte. Es lässt sich durch vergleichende Versuche darthun, wie undicht die meisten Ligaturen, namentlich Kautschuckschläuche auch die dicksten, sind, die die Chemiker unbedenklich für ihre Untersuchungen verwenden, und wie folglich ihre Resultate in solchen Fällen über verhältnissmässig nicht weit gelegene Grenzen der Genauigkeit überhaupt nicht hinaus kommen können.

wöhnliche Hefezellen. Dies muss der Versuch entscheiden. Ich stellte mir die Sporen in grossen Mengen dar[1]) und verfuhr mit ihnen genau so, wie es in früheren Fällen bei meinen Versuchen in den Kammern mit gewöhnlichen Hefezellen geschehen und in meinem ersten Aufsatze beschrieben ist. Diese Sporen wuchsen in einer Kohlensäureatmosphäre, welche an Reinheit mindestens mit derjenigen sich messen kann, die Hr. Traube bei seinen Versuchen verwendete, in der seine vermeintlichen Keime auf zerdrückten Trauben nicht wuchsen; sie wuchsen darin ebenso aus und ebensoweit, wie früher gewöhnliche Hefezellen, d. h. bis der vorhandene freie O, der verunreinigend in jeder Kohlensäure spurenhaft vorhanden ist, verbraucht war. Dann hörten sie auf zu wachsen, *weil* der hierzu nothwendige, freie O fehlte und so lange er fehlte; in dem Momente nämlich, wo die Kammern geöffnet wurden, die vorher zugeschmolzen waren, wo also der freie O wieder zutrat, wuchsen dieselben, in derselben Nährlösung, wo sie vorher aus Mangel an freiem O nicht mehr wachsen konnten, zu neuen Sprossungen aus und zwar in solcher Masse, dass das Gesichtsfeld davon verdunkelt wurde. Es folgt hieraus, dass zwischen den gewöhnlichen Hefezellen und den Sporen, den allein denkbaren Hefekeimen, ein Unterschied nicht besteht. (Das Gesagte gilt auch für den *Mucor racemosus*, der die Eigenschaften der Hefe besitzt[2]); auch hier verhalten sich die Sporen der Sporangien genau so wie die gewöhnlichen Sprosse. Ich will noch bemerken, dass ich diese Versuche mit den verschiedensten Nährlösunger und Gasen monatelang variirt habe und immer dasselbe Resultat bekam; ich werde auf diese Versuche näher eingehen wenn ich, wie ich hoffe, nächstens Gelegenheit habe, die Versuche des Hrn. Traube in ihrer Ausführung und ihren Resultaten anatomisch zu zergliedern, was ich hier noch unterlassen habe.) Wie steht es nun mit dem Versuche des Hrn. Traube, woraus er seinen Satz ableitet, „dass Hefekeime sich anders verhalten wie entwickelte Hefe, dass erstere ohne freien O in den günstigsten Medien nicht wachsen können?“ Hr. Traube sagt, man soll die Thatsachen aus seinen Versuchen sprechen lassen, sie geben die Entscheidung „die Theorien haben sich den Thatsachen, nicht diese jenen unterzuordnen“. Wohlan, ich will denn hier seinem Winke folgen und die Thatsachen aus seinen eigenen Versuchen sprechen lassen! Was sagen hier die Thatsachen? Diese sagen einfach und unzweideutig folgendes: Wenn in den zerdrückten Trauben, welche Hr. Traube anwandte, keine Hefe zur Entwicklung kam, so waren überhaupt keine

[1]) Man vergleiche hierzu meinen dritten Aufsatz über Alkoholgährung, landwirthsch. Jahrbücher, IV. Jahrgang, II. Heft.

[2]) Näheres hierüber enthält meine Mittheilung „über Alkoholgährung“ II. Abhdl. der physicalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg, 1874.

lebenden Hefezellen auf den Trauben vorhanden. Hr. Cohn, der die mikroskopische Untersuchung bei den Forschungen des Hrn. Traube leitete, hat, wie Traube ausdrücklich sagt, auch nicht eine Spur davon an den Trauben gefunden. Es ist also klar und ganz natürlich, dass sie in ihrer Abwesenheit nicht wachsen konnten; es kann dies gar nicht anders sein.

Wie interpretirt aber Hr. Traube diesen Versuch, wie sprechen nach ihm die Thatsachen, denen sich nach ihm die Theorien zu unterordnen haben? Hr. Traube nimmt trotz der beobachteten Thatsache an, erstens dass doch lebende Hefenzellen vorhanden sind, wiewohl keine wuchsen weil sie nicht da waren, wiewohl Hr. Cohn „keine Spur" — um seine eigenen Worte wiederzugeben — davon gefunden hat und finden konnte; Hr. Traube nimmt zweitens an, dass die nicht vorhandenen Hefezellen in Form von Keimen vorhanden sind, die gar nicht existiren; Hr. Traube nimmt drittens an, dass diese von seiner Phantasie erdachten Keime sich anders verhalten als gewöhnliche Hefezellen, und als Resultat seiner Forschungen gelangt der Satz in die Wissenschaft „dass zwischen Hefekeimen und Hefezellen in ihrem Verhalten und ihrem Bedürfnisse an freiem O zum Zwecke der Vermehrung ein Unterschied besteht". Sind es hier die Thatsachen, welche sprechen, oder ist es Hr. Traube, der spricht? Die Thatsachen sind stumm wie das Grab, sie sagen gar nichts; es kann keinen sprechenderen Beweis geben, dass es Hr. Traube war, der also sprach.

Ich will zur Sache selbst kurz bemerken, dass bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über das Vorkommen der Hefekeime in der Natur sich herausgestellt hat, dass die auf den zuckerhaltigen Beeren zwar häufig vorhandenen Hefezellen, die aus der Luft darauf niederfallen und später die Gährung des Saftes einleiten, in trocknen Jahren zumeist abgestorben sind. Man kann dann eine Menge von Trauben zerdrücken, den Saft mit den Häuten über Hg steigen lassen oder auch für sich geschützt der Luft aussetzen, ohne dass eine Spur von lebenden Hefezellen sich zeigt; hiermit erklären sich einfach und natürlich die vielen missdeuteten Versuche, welche seit Gay-Lussac hierüber von Chemikern gemacht sind. Ich verweise des Näheren auf meinen demnächst in den landw. Jahrbüchern erscheinenden 3. Aufsatz über Alkoholgährung.

Berlin, Februar 1875.

## 121. H. Limpricht: Ueber die Nitrosulfobenzolsäuren.

(Eingegangen am 1. April.)

Bei dem Auflösen des Nitrobenzols in rauchender Schwefelsäure und auch bei Behandlung von Sulfobenzolsäure mit concentrirter Salpetersäure entstehen drei Nitrosulfobenzolsäuren, und nicht wie man bisher annahm, nur eine einzige. Die eine in grösster Menge sich bildende ist schon von mehreren Chemikern untersucht, die beiden andern nicht. Die Trennung dieser drei Säuren lässt sich durch fractionirte Krystallisation der gemengten Salze nur unvollkommen ausführen, man ist vielmehr genöthigt mit Phosphorchlorid die Chlorüre darzustellen, diese in die Amide zu verwandeln und die Amide durch Krystallisation zu trennen. Aus den Amiden werden dann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Säuren regenerirt.

Der Schmelzpunkt der drei Amide liegt bei 161°, 131° und 186° und die Löslichkeit ist um so geringer, je höher der Schmelzpunkt. Ich werde mit

α-Nitrosulfobenzolsäure, die aus dem Amid mit dem Schmelzp. 161°
β-Nitrosulfobenzolsäure, - - - - - - - - 131°
γ-Nitrosulfobenzolsäure, - - - - - - - - 186°

dargestellte Säure bezeichnen, da mir die Stellung der Radicale zu einander noch unbekannt ist. Die aus den Nitrosulfobenzolsäuren abgeleiteten Amidosulfobenzolsäuren und die aus letzteren wieder erhaltenen Bromsulfobenzolsäuren haben ebenfalls keine Anhaltspunkte geliefert, um zu erkennen, welche von den drei Säuren als Ortho-, Meta- oder Paraverbindung anzusprechen ist.

α-Nitrosulfobenzolsäure. Sie tritt von den drei Säuren in bei weitem grösster Menge auf. Die Salze sind zum Theil schwer löslich.

Ammoniumsalz, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.NH_4$. Lange, durchsichtige Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.K$. Nadeln oder Blättchen.

Natriumsalz, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.Na$. Tafeln oder Blättchen.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Ba, H_2O$. Kleine Prismen oder auch Blättchen, zuweilen zu grossen, harten Warzen vereinigt.

Calciumsalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Ca, 2H_2O$. Zusammengewachsene Tafeln.

Magnesiumsalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Mg, 4H_2O$. Leicht lösliche, concentrisch gruppirte Prismen.

Zinksalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Zn, 3H_2O$. Leicht lösliche Prismen

**Bleisalz**, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Pb, 2H_2O$. Kurze, dicke Säulen oder büschelförmig vereinigte Nadeln.

**Kupfersalz**, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Cu, H_2O$ (?). Hellgrüne Nadeln, nach dem Trocknen fast weiss.

Die meisten dieser Salze sind schon von H. Rose[1]) beschrieben und nur für das Kupfersalz ein anderer Krystallwassergehalt — $4H_2O$ — angegeben; ich glaube, dass mein Salz schon verwittert war.

**α-Nitrosulfobenzolchlorür**, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right.Cl$. Ziemlich grosse Säulen, die bei 60°,5 schmelzen. Es ist schon von Glutz und Schrank[2]) dargestellt.

**α-Nitrosulfobenzolamid**, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right.NH_2$. Feine, weisse Nadeln, die schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind und bei 161° schmelzen. Mit Schwefelammonium erwärmt geben sie das Amid der α-Amidosulfobenzolsäure, bei 135° schmelzende Blättchen.

Die α-Nitrosulfobenzolsäure wird bei tagelang fortgesetztem Kochen mit concentrirter Salpetersäure oder beim Erhitzen mit derselben auf 170° kaum verändert. Anhaltend mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, entsteht Dinitrodisulfobenzolsäure.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat entwickelt die α-Nitrosulfobenzolsäure reichlich Ammoniak und wird in ein braunes Oel (Phenol?) und Oxalsäure verwandelt.

Mit Schwefelammonium reducirt, entsteht in langen, feinen Nadeln krystallisirende α-Amidosulfobenzolsäure.

---

**β-Nitrosulfobenzolsäure.** Die Salze sind im Allgemeinen leichter löslich als die der α-Säure, schwerer löslich als die der γ-Säure.

**Ammoniumsalz**, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.NH_4$. Wasserhelle, zusammengewachsene Blätter.

**Kaliumsalz**, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.K$. Concentr. gruppirte, kleine Prismen.

**Bariumsalz**, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Ba, 3H_2O$. Aus feinen Blättchen bestehende Warzen.

**Calciumsalz**, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2Ca, 2H_2O$. Weisse, zu Kugeln vereinigte Nadeln.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie, 1871, 234.
[2]) Journal f. pr. Chemie, N. F. 2, 228.

Bleisalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb, 2H_2O$. Kugelförmig zusammengewachsene Prismen.

β-Nitrosulfobenzolchlorür, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right. Cl$. Es ist ölförmig.

β-Nitrosulfobenzolamid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right. NH_2$. Feine, weisse Nadeln, ziemlich leicht in heissem Wasser, noch mehr in Weingeist löslich. Schmelzpunkt 131°.

Die β-Nitrosulfobenzolsäure verhält sich gegen schmelzendes Kaliumhydrat wie die α-Säure.

Mit Schwefelammonium reducirt, liefert sie die β-Amidosulfobenzolsäure, welche identisch ist mit der Sulfanilsäure.

---

γ-Nitrosulfobenzolsäure. Die Salze sind zum Theil sehr leicht löslich.

Ammoniumsalz, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right. NH_4$. Glänzende, concentrisch vereinigte, lange Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right. K$. Kleine, glänzende, um einen Punkt gelagerte Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, H_2O$. Gelbliche, zu Krusten vereinigte Warzen.

Bleisalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb, 3H_2O$. Grosse, wasserhelle Tafeln.

γ-Nitrosulfobenzolchlorür, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right. Cl$. Flache, bei 67° schmelzende Prismen.

γ-Nitrosulfobenzolamid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\SO_2\end{matrix}\right. NH_2$. Feine Nadeln oder kleine Blättchen, die bei 186° schmelzen.

Die γ-Nitrosulfobenzolsäure liefert ebenfalls beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxalsäure und ein braunes Oel.

Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht γ-Amidosulfobenzolsäure, die in wasserfreien, solidon, dem hexagonalen oder rhombischen System angehörenden Krystallen anschiesst.

Greifswald, den 31. März 1875.

---

# Correspondenzen.

**122. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 6./18. Februar 1875.**

Hr. W. Rudneff berichtet, dass er bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthers, $CCl_3 . CH(HO) . CO(C_2H_5O)$, mit Zink und Salzsäure nicht Chlorcrotonsäureäther erhielt, wie Pinner angiebt, sondern Dichlormilchsäureäther, $CCl_2H . CH(OH)CO(C_2H_5O)$, und wahrscheinlich auch eine geringe Menge Monochlormilchsäureäther. Die beste Ausbeute erhielt Hr. Rudneff, wenn er in alkoholischer Lösung die Substanz mit der doppelten Menge Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelte und darauf achtete, dass die Temperatur nicht über 50 und 60° stieg. Das erhaltene Produkt siedet zwischen 100 und 220°. Durch fractionirte Destillation wird ein Produkt abgeschieden, das zwischen 150—160° siedet und alle die von Pinner beschriebenen Eigenschaften besitzt. Die Analyse stimmt sehr auf die Zusammensetzung des Monochlormilchsäureäthers. Das Hauptprodukt der Reaction ist Dichlormilchsäureäther, der bedeutend höher siedet und sich dabei sehr stark zersetzt.

Hr. W. Sokoloff macht Mittheilungen über die Bestimmung der Blausäure bei Vergiftungsfällen. Die Versuche wurden an jungen Hunden angestellt, die 0.028 Grm. CNH erhielten. Die Kadaver gaben noch nach Verlauf von 6, 10, 14 bis 22 Tagen entschieden Anzeichen der Cyanwasserstoffsäure. Hr. Sokoloff lenkt die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf, dass er in den ersten Antheilen der Destillation des Mageninhaltes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure keine Blausäure nachweisen konnte, während dieselbe sich in dem zweiten Destillate zeigte. Das scheint darauf hinweisen, dass die CNH sich nach den Vergiftungen im Organismus nicht in Form einfacher Cyanmetalle vorfindet, sondern der Cyandoppelsalze, welche durch verdünnte Mineralsäuren schwer zersetzt werden.

Hr. A. Wichnegradsky hat sich mit der Condensation des Isoamylens zu Diisoamylen beschäftigt. Dieses Isoamylen wurde von Jermolojeff aus dem Dimethyläthylcarbinol dargestellt und siedet bei 35°. Um dasselbe in Di- und Triisoamylen zu verwandeln, wurde es mit Schwefelsäure von 1.64 spec. Gew. in ein Glasrohr eingeschmolzen und bei guter Abkühlung heftig geschüttelt. Nach einiger Zeit löste sich das Amylen vollständig in der verdünnten Schwefelsäure. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich eine Schicht des Diamylens. Aus 55 Grm. Amylen erhielt Herr Wichnegradsky 40 Grm. reines Diamylen, das nach wenigen Destillationen constant bei 154—156° siedet. Indem Hr. Wichnegradsky dasselbe genauer untersuchte, überzeugte er sich, dass das

so erhaltene Diamylen vollständig identisch ist mit dem aus gewöhnlichem Amylen erhaltenen. Er erhielt denselben Siedep., dasselbe spec. Gew. und dieselben Oxydationsprodukte. Schneider fand für das Diamylen den Siedep. 150—153, Wichnegradsky 153—156. Beide geben bei der Oxydation Essigsäure, Kohlensäure, Oxydiamylen. Diese Resultate stimmen vollständig mit denen Flawitzky's überein.

Hr. G. Kasanzeff berichtet über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aceton und Phoron. Nimmt man reines, käufliches Aceton (Siedep. 56—59°), so erhält man mit HJ aus 50 Grm. Aceton circa 45 Grm. Jodmethyl. Wendet man dagegen Aceton an, das aus der zweifachschwefligsauren Verbindung abgeschieden ist, so erhält man keine Spur von Jodmethyl. Es ist also im käuflichen, reinen Aceton bis zu 20 pCt. Methylalkohol vorhanden. Phoron verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure und giebt $C_9 H_{16} J_2 O$. Diese Verbindung siedet nicht ohne Zersetzung, krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei + 13° und zersetzt sich nicht durch Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge versetzt, bildet es Phoron, das bei 28° schmilzt und bei 196° siedet. Diese Arbeit wird fortgesetzt.

Hr. N. Menschutkin hat seine Untersuchungen über das Succinimid fortgesetzt. Bei der Einwirkung wässriger Säuren auf das Produkt von Succinimid und Cyansäureäther, $C_4 H_4 O_2 . HN . CN (C_2 H_5) C$. bildet sich Aethylsuccinursäure, $C_4 H_4 O_2 NH (CO . C_2 H_5 HN) OH$, ein Analogon der Oxalursäure. Diese Verbindung krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 167°.

Hr. F. Beilstein theilt mit, dass bei der Einwirkung von $SbCl_5$ oder $K_2 Cr_2 O_7 + HCl$ auf Chlorsalylsäure (Orthochlorbenzoësäure) sich Orthodichlorbenzoësäure bildet, die bei 150° schmilzt und bei circa 300° ohne Zersetzung überdestillirt. 1 Th. der Säure löst sich in 1193 Th. Wasser bei 11°. Bariumsalz $[C_7 H_3 Cl_2 O_2] Ba + 3 H_2 O$, löst sich in 39.8 Th. Wasser bei 14.4°. Kalksalz $[C_7 H_3 Cl_2] Ca + 2 H_2 O$, Bleisalz $[C_7 H_3 Cl_2 O_2] Pb + H_2 O$, Kupfersalz $[C_7 H_3 Cl_2 O_2] Cu + 2 H_2 O$. Der Aether, $C_7 H_3 Cl_2 O_2 . C_2 H_5$, siedet bei 271° spec. Gew. 1.3278 bei 0°. Das Amid, $C_7 H_3 Cl_2 O . NH_2$, krystallisirt in Nadeln, die bei 155° schmelzen.

Petersburg, den 5./17. März 1875.

---

## 123. A. Henninger, aus Paris, 23. März 1875.

Am 8. März fand wegen des Todes des Hrn. Mathieu, des Decan's der Akademie, keine Sitzung statt.

### Akademie, Sitzung vom 15. März.

Hr. Becquerel legt der Akademie weitere Versuche über die

Wirkungen der Electrocapillarströme und über die Intensität der Kräfte, welche dieselben hervorrufen, vor.

Hr. Berthelot theilt die allgemeinen Resultate einer grossen Arbeit über die Bildungswärme der Salze der Fettsäuren, über die Beständigkeit dieser Salze in Berührung mit Wasser, und über die gegenseitige Verdrängung der Fettsäuren, mit.

Die Bildung der Salze in gelöstem Zustande ist von folgenden Wärmeströmungen begleitet:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure | $CH_2O_2$ + $\frac{1}{2}Na_2O$ | entwickelt | + 13.38 | Cal. |
| - | $CH_2O_2$ + $\frac{1}{2}BaO$ | - | + 13.43 | - |
| - | $CH_2O_2$ + $NH_3$ | - | + 11.90 | - |
| Essigsäure | $C_2H_4O_2$ + $\frac{1}{2}Na_2N$ | - | + 13.33 | - |
| - | $C_2H_4O_2$ + $\frac{1}{2}BaO$ | - | + 13.40 | - |
| - | $C_2H_4O_2$ + $NH_3$ | - | + 11.90 | - |
| Propionsäure | $C_3H_6O_2$ + $\frac{1}{2}BaO$ | - | + 13.40 | - |
| Buttersäure | $C_4H_8O_2$ + $\frac{1}{2}Na_2O$ | - | + 13.66 | - |
| Valeriansäure | $C_5H_{10}O_2$ + $\frac{1}{2}Na_2O$ | - | + 13.98 | - |
| - | $C_5H_{10}O_2$ + $NH_3$ | - | + 12.70 | - |
| Valeriansäure aus Baldrian | $C_5H_{10}O_2$ + $NH_3$ | - | + 12.60 | - |

Hr. Berthelot hat die Lösungstönungen der einzelnen Salze in wasserfreiem und krystallwasserhaltigem Zustande, so wie die Lösungstönungen der freien Säuren bestimmt und hiernach die Bildungswärme der einzelnen Salze auf den festen Zustand umgerechnet.

| Natriumsalze. | Alle Körper fest. | Säure flüssig und Wasser flüssig. |
|---|---|---|
| Formiat | + 22.6 Cal | + 23.5 Cal. |
| Acetat | + 18.3 - | + 19.0 - |
| Butyrat | | + 18.3 |
| Valerianat | | + 15.9 - |
| (Benzoat) | + 17.4 Cal. | |
| **Kaliumsalze.** | | |
| Formiat | + 25.8 Cal. | |
| Acetat | + 21.9 - | |
| Trimethyacetat | + 20.5 - | |
| (Benzoat) | + 22.6 - | |
| **Bariumsalze.** | | |
| Formiat ($\frac{1}{2}$ Mol.) | + 19.0 Cal. | + 19.9 Cal. |
| Acetat ($\frac{1}{2}$ Mol.) | + 15.2 - | + 15.9 - |
| Propionat ($\frac{1}{2}$ Mol.) | | + 17.3 - |

Ammoniumsalze. Säure flüssig + $NH_3$ gasförmig = festes Salz).

| | |
|---|---|
| Formiat | + 23.3 Cal. |
| Acetat | + 20.6 - |
| Valerianat | + 17.5 - |

Für folgende 2 übersaure Salze hat Hr. Berthelot gefunden:

Natriumtriacetat $C_2H_3NaO_2, 2C_2H_4O_2, 3C_2H_4O_2$ (flüssig) + NaHO (fest) = Triacetat (fest) + $H_2O$ (flüssig) entwickelt + 28.7 Cal.

$2C_2H_4O_2$ (flüssig) + $C_2H_3NaO_2$ (fest) = Triacetat (fest) entwickelt + 9.7.

Ammoniumtrivalerianat. $C_5H_9(NH_4)O_2, 2C_5H_{10}O_2$

$3C_2H_{10}O_2$ (flüssig) + $NH_3$ (Gas) = Trivalerianat (fest) entwickelt + 23.7

$2C_5H_{10}O_2$ (flüssig) + $C_5H_9(NH_4)O_2$ (fest) = Trivalerianat (fest) entwickelt + 6.3

Wie man aus Vorstehendem ersieht, ist die Bildungswärme der Salze der Fettsäuren in festem Zustande viel geringer als die Bildungswärme der Salze starker Säuren (Schwefelsäure, Salpersäure und selbst Oxalsäure).

Im Allgemeinen nimmt die Bildungswärme ab, wenn man in der Reihe der Fettsäuren aufsteigt; diese geringere Wärme bedingt eine geringere Beständigkeit der Salze.

Hr. Berthelot hat die Hydrationswärme des Essigsäureanhydrids von neuem und zwar in der Weise bestimmt, dass er die Wärmetönung beim Auflösen des Anhydrids in Natronlauge ermittelte und von dem erhaltenen Werthe (20.29 Cal. für $\frac{1}{2}C_4H_6O_3$) die Bildungswärmen des Natriumacetats unter denselben Umständen (13.33 Cal.) abzog; man findet so + 6.95 für die Hydrationswärme des Anhydrids bei Gegenwart von viel Wasser. Nach dieser Zahl entwickelt die Reaction $\frac{1}{2}C_4H_6O_3$ (flüssig) + $\frac{1}{2}H_2O$ = $C_2H_4O_2$ (flüssig) + 6.55 Cal.

Hr. Aimé Girard hat die verschiedenen Stoffe, welche zur Papierfabrikation benutzt werden mikrographisch untersucht und festgestellt, welche Eigenschaften eine gute Papierfaser haben muss; er hat hiernach die hauptsächlichsten Stoffe zur Papierfabrikation in 5 Classen getheilt.

I. Runde, entschieden gerippte Fasern: (Hanf, Lein)
II. Runde, glatte oder schwach gerippte Fasern (Ginster, Phormium, Zwergpalme, Hopfen, Zuckerrohr).
III. Faserige und zellige Stoffe (durch Erhitzen mit Natron auf 130—145° zum Zerfall gebrachtes Kornstroh).
IV. Platte Fasern (Baumwolle und durch chemische Mittel desagregirtes Holz).
V. Unvollkommene Stoffe (durch Maschinen zerkleinertes Holz).

Hr. Bourgoin zeigt heute, dass man durch Erhitzen von Tetrabromäthan (aus Bibrombernsteinsäure dargestellt) mit Brom auf 160°

ein Pentabromäthan $C_2HBr_5$ erhält, welches in jeder Beziehung mit dem früher beschriebenen gebromten Acetylenbromid (siehe diese Berichte VIII, S. 184) identisch ist.

Bei Ueberschuss von Brom und Anwendung einer Temperatur von 175° erhält man Perbromäthan $C_2Br_6$.

Hr. W. Louguinin hat die Wärmetönungen bei der Zersetzung einiger Chloride der Fettsäurereiche durch Kali bestimmt und daraus die Wärmetönung bei der Zersetzung durch Wasser berechnet. Hr. Louguinin hat, um jeden Versuch rasch zu Ende führen zu können concentrirtere Kalilaugen (bis zu 5procentig.), als dies gewöhnlich geschieht, angewendet, und daher die specifische Wärme der resultirenden Flüssigkeiten jedesmal bestimmen müssen. Die mit grösster Sorgfalt ausgeführten Versuche, wurden mit verschiedenen Präparaten wiederholt, um den Einfluss geringer Unreinigkeiten schätzen zu können, da es unendlich schwierig ist die Säurechloride in vollkommen reinem Zustande zu bereiten. Die unten angeführten Zahlen sind Mittelwerthe aus gut übereinstimmenden Resultaten.

Butyrylchlorid kann mit Wasser allein zerlegt werden, obschon der Versuch lange Zeit in Anspruch nimmt; es wurden gefunden + 21.89 Cal. Dasselbe Chlorid entwickelt bei der Zersetzung mit Kaliumhydrat + 49.52 Cal. und daraus leitet sich für die Zersetzung durch Wasser der Werth + 21.68 ab. Rechnet man diese Zahl auf gasförmiges Wasser und gasförmige Salzsäure um, so erhält man:

$C_4H_7OCl$ (flüssig) + $H_2O$ (Gas) = $C_4H_8O_2$ (flüssig + HCl (Gas) entwickelt + 14.75 Cal.

Isobutyrylchlorid. Zersetzung mit KOH = + 48.23 Cal. daraus berechnet für $H_2O$ = + 20.19 Cal. und für die Gleichung $C_4H_7OCl$ (flüssig) + $H_2O$ (Gas) = $C_4H_8O_2$ (flüssig) + HCl (Gas) = 13.08 Cal.

Valerylchlorid (aus Baldrian). Zersetzung mit KOH = + 48.32 Cal. Daraus abgeleitet für $H_2O$ = + 20.17 Cal. und für die Gleichung $C_5H_9OCl$ (flüssig) + $H_2O$ (Gas) = $C_5H_{10}O_2$ (flüssig) + HCl (Gas) = 12.66 Cal.

Valerylchlorid (aus Amylalkohol). Zersetzung mit KOH = + 49.01 Cal. Daraus berechnet für $H_2O$ = + 20.63 Cal. und für gasförmiges Wasser und Salzsäure + 13.43 Cal.

Trimethylacetylchlorid $C_5H_9OCl$. Zersetzung mit KOH = + 42.02 Cal., daraus abgeleitet für $H_2O$ = + 14.40 Cal. und für $C_5H_9OCl$ (flüssig) + $H_2O$ (Gas) = $C_5H_{10}O_2$ (fest) + HCl (Gas) = + 8.04 Cal.

Hr. L. Bondonneau veröffentlicht einige Beobachtungen über die lösliche Stärke oder Amylogen; nach welchem Verfahren man dieselbe auch bereitet hat, sie besitzt immer dieselben Eigenschaften, wenn man nur den physischen Zustand der Substanz mit in Betracht zieht. In getrockneter Form ist das Amylogen vollständig in kaltem

und warmem Wasser unlöslich, erlangt jedoch seine Löslichkeit wieder, wenn man es mit einer feinen Feile mechanisch zerkleinert. Stellt man das Amylogen mittelst Natron dar und fällt nach Neutralisation mit Säure durch Alkohol, so erhält man einen Niederschlag, der seine Löslichkeit in Wasser beibehält, wenn man jeden Druck vermeidet; presst man den Niederschlag einfach zwischen den Fingern, so ist er in der Kälte fast unlöslich geworden.

Das Amylogen ist nicht dialysirbar.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. März.

Hr. Gerber macht eine längere Mittheilung über die verschiedenen Methoden der Milchanalyse und über die Zusammensetzung einiger Milcharten. Dieser Herr wird direct eine Notiz an die chemische Gesellschaft senden.

Ihr Correspondent legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. van't Hoff über die Structurformeln im Raume vor; Hr. van't Hoff wird hierüber selbst berichten.

---

124. H. Schiff, aus Florenz, den 30. März 1875.

Zur raschen Erkennung eines Alkoholgehalts im Aether schlägt P. Stefanelli (*Lo sperimentale Vol. XXVI*) vor, den zu prüfenden Aether mit etwas Anilinviolett zu schütteln, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt. $\frac{1}{100}$ Alkohol giebt bei nicht zu dünner Schicht noch eine deutliche Färbung. Nach einer Angabe von Pratesi könne Anilinroth in gleicher Weise dienen. Ein geringer Gehalt des Aethers an Wasser oder Essigsäure sei ohne Einfluss, aber man thue doch besser, den Aether zuerst mit etwas entwässertem Kaliumcarbonat zu schütteln. Das von Reghini d'Olleggio zu dieser Prüfung vorgeschlagene Jalappenharz sei auch bei geringem Alkoholgehalt des Aethers eben so wenig löslich wie in reinem Aether und fange erst bei hohem Alkoholgehalt des Aethers (15—20 pCt.) an sich in der Flüssigkeit zu lösen.

P. Stefanelli (*Bollet. entomolog. VI*) hat den mittleren Stickstoffgehalt gereinigter, wurmstichiger Hülsenfrüchte mit demjenigen nicht angefressener Früchte verglichen und er findet:

| | Unbeschädigt. | Wurmstichig. |
|---|---|---|
| Erbsen | 3.73 pCt. | 4.27 pCt. |
| Linsen | 3.73 - | 5.20 - |
| Bohnen | 4.47 - | 4.93 - |

oder auf Eiweiss berechnet:

| | Unbeschädigt. | Wurmstichig. |
|---|---|---|
| Erbsen | 23.86 pCt. | 27.25 pCt. |
| Linsen | 23.86 - | 33.21 - |
| Bohnen | 28.52 - | 31.50 - |

Hiernach wären also wurmstichige Früchte nahrhafter als nicht angefressene. Der Autor findet die Erklärung darin, dass die Bruchuslarven aus den Früchten nur die Stärkmehlkörper aufnehmen; er bestätigt, dass die angestochenen Früchte noch keimfähig sind.

Nach E. Pollacci (*Gazz. chim.*) sind die alkalischen Sulfüre in Mineralwässern im Allgemeinen nicht einer Reduction von Sulfaten durch organische Substanzen zuzuschreiben, sondern in den meisten Fällen der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbonate und Silicate. Namentlich würde als Polycarbonat gelöstes Calciumcarbonat leicht in Sulfür verwandelt. Andrerseits würde aber bei vorherrschender Kohlensäure das Sulfür in Carbonat übergeführt. Hierbei verbindet sich ein Theil des abgeschiedenen Schwefels mit den Monosulfüren und die Polysulfüre werden theilweise zu Hyposulfiten oxydirt. Diese verschiedenen Wirkungen lassen den Sulfürgehalt der Mineralwasser niemals eine gewisse Grenze übersteigen. Bei silicathaltigen Schwefelwässern werde die Trübung nicht allein durch Schwefel, sondern auch durch sich abscheidende Kieselsäure bewirkt, so z. B. in den Wässern von Bagnères, Uriage und Codeac in den Pyrenäen

Paterno und Pisati haben früher (Ber. VIII, p. 71) für die isomeren Acetyl- und Methylderivate des natürlicheen Thymols und des Cymothymols nahezu gleiche Eigenschaften gefunden. E. Peternò (*Gazz. chim.*) giebt nun an, dass das Methylderivat des natürl. Thymols auch von concentrirter, kochender Chromsäuremischung nicht verändert werde. Auch in essigsaurer Lösung werden die Seitenketten nicht oxydirt und es bildet sich nur Thymochinon. — Zur Bereitung von Aethylenthymol $C^2H^4(C^{10}H^{13}O)^2$ wurde Thymol mit alkoholischem Kali und Bromaethylen am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Mit natürl. Thymol wird dann bei Zusatz von Wasser eine weisse Substanz erhalten, welche aus Aether krystallisirt, bei 99° schmelzende Tafeln bildet. Mit Cymothymol konnte weder eine krystallinische, noch sonst ein als rein zu betrachtende Verbindung erhalten werden. Bezüglich der Methylthymolsulfosäure aus natürl. Thymol bestätigt Paternò die früher von Engelhardt und Latschinoff erhaltenen Resultate. Neben einem Barytsalz $(C^{10}H^{13}.CH^3.SO^4)^2Ba + 3H^2O$, von welchem sich bei 26° in 100 Th. Wasser 3.94 Th. lösen, entsteht noch ein sehr lösliches, gummöses Barytsalz, welches nicht analysirt wurde. Aus dem krystallisirten Barytsalz wurde ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz und aus diesem ein in grossen Tafeln krystallisirtes Kaliumsalz dargestellt.

Letzteres ist wasserfrei, der Wassergehalt des Bleisalzes wurde nicht bestimmt. Neben der Sulfosäure entsteht noch ein in Wasser nicht lösliches, krystallinisches Produkt; aus Aether und Benzin schiesst es in Nadeln an, welche bei 150—151° schmelzen. Der Schwefelgehalt spricht zu Gunsten eines dem Sulfobenzid ähnlichen Körpers von der Formel $SO^2(C^{10}H^{12}CH^3.O)^2$

Werden die Barytsalze aus Methylcymothymolsulfosäure auf dem Filter gewaschen, so bleibt ein wenig lösliches Barytsalz $\alpha(C^{10}H^{12}\ CH^3SO^4)^2Ba + 3\frac{1}{2}H^2O$, während die Waschwasser ein sehr lösliches Salz $\beta(C^{10}H^{12}\ CH^3.SO^4)^2Ba + 5H^2O$ auskrystallisiren lassen.

Cymothymolsulfosäure giebt ein Barytsalz $(C^{10}H^{12}.OH.SO^3)^2Ba + 5H^2O$, wahrscheinlich neben einem wasserfreien Salz. Auch das Bleisalz enthält $5H^2O$. Das Kaliumsalz ist ebenfalls reich an Krystallwasser. Diese Salze sind isomerer mit den von Engelhardt und Latschinoff mit natürlichem Thymol erhaltenen, welche aber mit weniger Krystallwasser anschliessen.

Paterno und Spica haben aus Paratoluylsäure (durch Oxydation von Cymol erhalten) durch Destillation mit Kaliumsulfocyanat reines Paratolunitril $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CN\end{cases}$ dargestellt. Aus dem Rohprodukt wurde das Nitril durch einen Dampfstrom abgetrieben. Es ist eine dem Benzonitril sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 217°.8 siedet, in einer Kältemischung erstarrt und dann erst bei 28°.5 schmilzt. Es wurde auch durch Destillation von Kaliumparatoluolsulfat mit Cyankalium dargestellt, aber in diesem Falle nicht so rein erhalten. In weingeistiger Lösung vereinigt es sich mit $H^2S$ zum Sulfamid,

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CS.NH^2\end{cases}.$$

Gelbliche Krystalle, welche bei 168° schmelzen und in weing. Lösung durch Zn und HCl in Paratolylamin $C^6H^4\begin{cases}CH^3.\\CH^2.NH^2\end{cases}$ übergehen. Letzteres wurde nach Zusatz von Kali durch Aether ausgezogen und als Chlorplatinat analysirt.

M. Fileti (*Gazz. chim.*) hat ein Kupferglycosat dargestellt. Man löst 2 Th. Glycose und 6 Th. Kalihydrat in Wasser und fügt unter Umschütteln und Vermeidung von Erwärmung so lange eine concentrirte Lösung von Kupferacetat zu, als der entstandene Niederschlag sich auflöst. Filtrirt man in 200 Gr. starken Alkohol, so scheiden sich blaue Flocken ab die man im Vacuo über Schwefelsäure trocknet. Frisch bereitet löst sich die Verbindung in Wasser, verliert aber die Löslichkeit nach einiger Zeit. Die wässrige Lösung scheidet

beim Kochen grüne Flocken ab; die alkalische Lösung giebt beim Kochen Kupferoxydul. Der Kupfergehalt entspricht der Formel $C^6H^6Cu^3O^6, 2H^2O$. Bei Anwendung von Kupfersulfat statt des Acetats wurde einmal ein Glycosat mit 64.48 pCt. Kupfer erhalten (dieser Kupfergehalt entspräche genau einer Verbindung

$$(C^6H^7O^6)^2(Cu^2)^5 . — H . S).$$

Paternò und Fileti (*Gazz. chim.*) haben Kaliumcymolsulfat mit Cyankalium destillirt und dabei ein braunes Oel erhalten, dessen zwischen 200 und 280° siedender Antheil ein nicht in reinem Zustande abscheidbares Nitril enthält. Wird dieser Theil mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, dann der Alkohol abgedunstet und Wasser zugesetzt, so erhält man eine blaue Krystallmasse. Oefters aus kochendem Wasser umkrystallisirt, führt dieselbe schliesslich zu weissen Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel des Amids der Carbocymolsäure $C^6H^3\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\\CO.NH^2\end{cases}$ entspricht. Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform; sie schmilzt bei 138—139°. Schmelzung mit Kali führte bei der zu Gebot stehenden, kleinen Menge zu keinem weiteren Aufschluss.

Mercadante und Colosi (*Gazz. chim.*) haben den schon mehrfach angestellten Versuch wiederholt, Pflanzen derart vegetiren zu lassen, dass die Wurzeln sich in mit Lakmus gefärbtem Wasser befanden. Waren die Wurzelfasern möglichst unversehrt, so war in den ersten 24 Stunden, und überhaupt so lange die Wurzeln als normal betrachtet werden konnten, keine Kohlensäureausscheidung wahrzunehmen. Dieselbe erfolgte erst, wenn an der Wurzel wirklich Zersetzung ersichtlich war. Von zwei gleichen Pflanzen, von denen die eine ihrer Blätter beraubt war, ergab nur diese und erst nach sechs Tagen reichlichere Ausscheidung von $CO^2$. Die Verfasser schliessen daraus, dass die von den Blättern aufgenommene $CO^2$ zu der von den Wurzeln abgegebenen in keiner Beziehung stehe. Sie sind auch der Ansicht, dass die etwa von den Wurzeln ausgeschiedene $CO^2$ für die Löslichkeit der Bodenbestandtheile nicht in Betracht kommen und dass andrerseits die organischen Bodenbestandtheile nicht in der Art auf die gelösten, unorganischen einwirken, dass letztere unlöslich und der Wurzelabsorption unzugänglich gemacht würden.

Bezüglich der Zersetzungsprodukte des in diesen Berichten VIII, S. 242 von Claus beschriebenen Anilinderivats des Glycerins $C^3H^5\begin{cases}OH\\(NH.C^6H^5)^2\end{cases}$ besitze ich schon seit mehreren Jahren die Resultate einer Untersuchung, welche zeigt, dass die bei etwa 200°

entstehenden Produkte aus unter Wasserabscheidung sich bildenden Condensationsprodukten des Dianilds bestehen. Ich werde demnächst eine Notiz darüber mittheilen.

Es interessirt Sie vielleicht, dass die chemische Lehrkanzel der Turiner Universität, welche seit dem Tode Piria's (1865) nur einige Jahre durch Lieben besetzt war, und für welche W. Körner, A. Rossi und Ihr Correspondent concurrirten, nun, auf Vorschlag einer wissenschaftlichen Commission unter dem Vorsitze Cannizzaro's, endlich durch A. Rossi besetzt worden ist. Abgesehen von Neapel, welches den allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen noch nicht unterworfen ist, sind Turin (mit 1400 Studenten) und Padua (mit 1100) die beiden am stärksten besuchten ital. Universitäten.

---

### 125. R. Gerstl, aus London, den 2. April.

Das Ereigniss der jüngsten Tage war die zu Ehren Faraday's in der am 18. v. M. stattgehabten Sitzung der Chemischen Gesellschaft von Professor A. W. Hofmann gehaltene Vorlesung. Wie bei den früheren, von Dumas und Cannizzaro gehaltenen Vorträgen, war die Chemische Gesellschaft an diesem Abend nicht in *Burlington House*, dem Sitze der Gesellschaft, sondern in dem Amphitheater der *Royal Institution*, dem Schauplatze von Faraday's lebenslanger Thätigkeit, versammelt. Zweck dieser alle zwei Jahre wiederkehrenden Vorlesungen ist, wie der Redner einleitend bemerkte, dem Andenken Faraday's den Tribut dankbarer Huldigung darzubringen, seinen grossen Namen und sein hehres Beispiel in der Erinnerung wach zu halten und so die Begeisterung, die sein unvergleichlicher Genius einst erweckte, in uns zu erneuern. Der Vorstand der Londoner Chemischen Gesellschaft hat, so recht im Sinne des grossen Philosophen, beschlossen, in diesen Erinnerungsfesten Gelegenheit zu geben, entweder zu einer periodischen Umschau über die Gebiete der Wissenschaft, die Faraday so sehr am Herzen lagen, oder zur Darlegung des Lebens und Wirkens berühmter Forscher, unter denen er eine so glänzende Stelle einnahm. Und weil Faraday, kraft der Allgemeinheit der von seinem Genius der Menschheit geleisteten Dienste, nicht nur dem Lande seiner Geburt, sondern allen civilisirten Völkern der Erde angehört, so hat der Vorstand, ebenso weise wie grossmüthig, entschieden, dass alle Nationen mit England das Privilegium theilen sollten, dem grössten experimentellen Denker aller Zeiten huldigen zu dürfen.

Professor Hofmann's Vortrag war eine Gedächtnissrede auf Liebig mit besonderer Hervorhebung seiner Forschungen auf dem Gebiete der Experimentalchemie. Die Rede hatte sich den eigen-

thümlichen Bedingungen der Gelegenheit anzupassen; sie musste einmal Rücksicht nehmen auf die gemischte Zuhörerschaft, welche diesmal ausser den Mitgliedern der Chemischen Gesellschaft ein grosses, allgemeines Publikum umfasste, dann aber hatte sie auch auf den Umstand zu achten, dass die Erinnerung an Faraday in der Schilderung Liebig's wiederklingen musste.

Der diesem Berichte zugemessene Raum gestattet nur im Allgemeinen anzudeuten, wie der Vortrag dieser Aufgabe gerecht ward. In dem ersten Theile desselben, welcher an die ganze Versammlung gerichtet war, wurde in grossen Zügen ein Bild von Liebig's umfassender Wirksamkeit gegeben; der Einfluss, den er als Schöpfer neuer Methoden und als Gründer der ersten chemischen Schule in Giessen auf die Entwickelung der Wissenschaft geübt; der Impuls, den namentlich die organische Chemie seinen Forschungen und den aus denselben hervorgegangenen Anschauungen verdankt; der durch seine epochemachenden Arbeiten in der Agriculturchemie erzielte Umschwung; endlich seine bahnbrechenden Untersuchungen auf dem Gebiete der Thierphysiologie und der Gesundheitslehre. Diese Darlegung gab vielfache Veranlassung an Faraday anzuknüpfen, und es wurde namentlich hervorgehoben, wie die Thätigkeit der beiden Gelehrten auch gerade darin viel Aehnlichkeit zeigt, dass aus ihren rein wissenschaftlichen Arbeiten den materiellen Interessen der Menschheit dienende Resultate hervorgegangen sind.

Der zweite Theil der Rede, welcher den Mitgliedern der Chemischen Gesellschaft gewidmet war, führte in raschem Fluge einige der zahllosen Arbeiten Liebig's auf dem Gebiete der Experimentalchemie vor. Die analytischen Methoden, die Untersuchung der Fulminate, der Cyanverbindungen, der Abkömmlinge des Schwefelcyanammoniums und der Melankörper waren nach einander Gegenstand der Betrachtung. Mit ganz besonderer Vorliebe wurde der Forschungen gedacht, welche Liebig in Gemeinschaft mit seinem Freunde Wöhler ausgeführt hat, wie z. B. der Arbeiten über die Benzoylverbindungen und über die Harnsäuregruppe, und endlich Liebig's klassischer Arbeit über die Constitution der organischen Säuren, welche im gewissen Sinne unsere heutige moleculare Auffassung vorbereitet hat, und der eingehenden Untersuchung der Fleischflüssigkeit, aus welcher eine bereits in grossartigstem Maassstabe betriebene Industrie hervorgegangen ist. Zum Schlusse wurden Liebig's weitgreifende Studien über Alkohol und Essigsäure, und die aus denselben entsprungenen praktischen Anwendungen, einer ausführlicheren Besprechung unterworfen.

Bei diesen Darlegungen konnte der Vortragende auf eine — wenn ich mich nicht irre — vollständige Sammlung der von Liebig entdeckten und untersuchten Verbindungen Bezug nehmen; auch wurde dieser Theil des Vortrags, so weit es thunlich war, durch Versuche,

die von Professor Herbert Mac. Leod mit grosser Geschicklichkeit ausgeführt wurden, illustrirt.

Professor Hofmann konnte seine Erinnerungsrede an Liebig den Forscher und Denker nicht schliessen ohne einige Worte auf Liebig den Menschen zu sagen. Er erwähnte bei dieser Gelegenheit eines bemerkenswerthen Zuges von opferwilliger Nächstenliebe, wovon er einst selbst, als er Liebig auf einer Fusstour durch Tyrol begleitete, Zeuge gewesen. Und diese Anekdote gab dann wieder Veranlassung eine bisher unbekannt gebliebene, interessante Episode aus Faraday's Leben zu erzählen, welche die seltene Freundlichkeit des englischen Philosophen in ein helles Licht stellt.

Am Schlusse des Vortrages gab der Redner seiner unerschütterlichen Ueberzeugung Ausdruck, dass wo immer und zu welcher Zeit die Menschen nach Vorbildern eines reinen und edlen Daseins suchen werden, sie keine erhabenere Beispiele finden würden, als die beiden Männer, deren Andenken der Abend gewidmet gewesen sei, — Michael Faraday und Justus Liebig.

Nach Beendigung der Rede, welche demnächst vollständig in dem *Journal of the Chemical Society* erscheinen wird, überreichte der Präsident der Gesellschaft, Professor Odling, unter den lebhaften Beifallsäusserungen der Versammlung dem Vortragenden die in Palladium geschlagene Faraday-Medaille.

Am nächstfolgenden Abend versammelte sich die Chemische Gesellschaft unter dem Vorsitze ihres Präsidenten zu einem dem *Faraday-Lecturer* zu Ehren veranstalteten, grossen Banquet in den glänzenden Sälen von *Willis's Rooms*. England ist das Land der öffentlichen Festessen, — keine irgend bedeutende Bewegung auf politischem, socialen oder wissenschaftlichen Gebiete kann ohne ein Banquet inaugurirt, gefördert oder beschlossen werden. Allein es findet selbst hier nicht oft statt, dass sich die Vertreter der Wissenschaft in solcher Zahl — es waren der Gäste nahezu zweihundert — und von solcher Bedeutung — die grosse Mehrzahl der ausgezeichnetesten englischen Forscher war zugegen — zu einem Festmahle zusammenfinden. Wie üblich, gab es nach Beendigung des Mahles verschiedene Toaste. Die ersten waren pflichtschuldig der Königin und den Mitgliedern des königlichen Hauses gebracht; hierauf schlug Professor Odling in einer halbhumoristischen Rede das Wohl des gefeierten Gastes vor. Die ganze grosse Versammlung erhob sich und trank den Toast unter stürmischen Hurrahrufen, und die am untern Ende des Saales stationirte Militärbände spielte einen Triumpfmarsch auf. Der Toast wurde, wie man hier zu Lande sagt, *with all the honours* getrunken. Interessante, kurze Reden von Williamson, Huxlay, Abel u. A. brachten den genussreichen Abend, und mit ihm die dritte Faraday-Feier, zum Schlusse.

Aus einer früheren Sitzung (4. März) sind die folgenden Mittheilungen wiederzugeben:

„Dissociation der Salpetersäure" von P. Braham und J. W. Gatehouse. Salpetersäuredämpfe (sp. Gew. der Säure 1.5) zerfallen, höheren Temperaturen ausgesetzt, in $NO_2$, $N_2O$, O und N. Beim Schmelzpunkt des Zinns werden 2.5 pCt. der Säure zerlegt; beim Schmelzpunkt des Bleis 20—30 pCt.; bei Dunkelrothgluth 54 pCt. In einer zweiten Reihe von Versuchen, in denen die Säure dem Sonnenlicht ausgesetzt worden war, ergab sich, dass die Zersetzung aufhörte, sobald die Menge der salpetrigen Säure 1.5 pCt. erreichte; der Zersetzungsprocess geht aber weiter, wenn man die Produkte desselben entfernt. Eine dritte Reihe von Experimenten zeigte, dass Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, durch Kochen nicht zersetzt wird.

Hr. Braham zeigte hierauf ein höchst sonderbares Experiment. Er verdünnte die Luft in einer verschliessbaren Flasche, gestattete hernach wieder der Luft in dieselbe einzutreten und verband nun den Flaschenhals mit einem Quecksilbermanometer; es zeigte sich eine Spannungsdifferenz zu Gunsten der Aussenluft von etwa einem Zoll hohen Drucke.

„Chemische Constitution des Gehirns", von Hrn. Thudichum. Verfasser giebt, ausser Fett und Fettsäuren, 21 weitere Verbindungen als Bestandtheile des Gehirns an.

„Unterchlorigsaurer Kalk aus Bleichkalk", von C. T. Kingzett. Eine gesättigte, wässrige Lösung von Bleichkalk setzte während einer frostigen Nacht nadelförmige Krystalle ab, welche sich als unterchlorigsaurer Kalk erwiesen. Aehnliche Krystalle wurden beim Verdampfen einer Bleichkalklösung im Vacuo über Schwefelsäure erhalten.

„Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisen in seinen Erzen" von W. N. Hartley. Man löst das zu bestimmende Erz und gleichzeitig einige Gramm von gutem Eisendrath; bringt von jeder Lösung eine Pipette voll in zwei Bechergläschen; reducirt hier das Chlorid mittelst Zink zu Chlorür und titrirt mit Permanganat. Vergleich der in beiden Fällen gebrauchten Mengen giebt den Metallgehalt des Erzes in für practische Zwecke genügend genauen Zahlen an.

---

## 126. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Journal für praktische Chemie.

(Bd. 10. Heft 10.)

## II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 215. Heft 3.)

Landolt und Stahlschmidt. Verunreinigung der Gewässer durch Ausflüsse von Tuchfabriken. S. 214.
Pick. Die Fabrikation von Kalisalpeter. S. 222.
Lunge, G. Ueber die neuesten Fortschritte in der Soda- und Chlorkalk-Industrie in England. (Nachtrag.) S. 229.
Opl. Ueber das Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung. S. 232.
Hofmann, P. W. Verwerthung der Schwefelkiesrückstände auf Eisen. S. 239.
Hofmann, P. W. Eine neue Ventilbürette. S. 243.
Kolbe. Weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure. S. 245.
Schwarz. Die Phosphat-Dünger-Fabrik in Graz. S. 251.
Kolb, J. Untersuchungen über die Bildung des Kalksuperphosphats. S. 256.
Holmes. Die Benützung der Elektricität als Vertheidigungsmittel im See- und im Landkriege. S. 259.
Wiesner. Ueber die dunklen Punkte im Papiere. S. 270.

## III. Comptes rendus.

(No. 10.)

Becquerel. Quatrième Mémoire sur les actions électrocapillaires et l'intensité des forces qui les produisent. p. 585.
Sainte-Claire Deville, H. Sur les alliages de platine et de fer. p. 589.
Berthelot. Recherches sur les acides gras et leurs sels alcalins. p. 592.
Berthelot. Sur l'acide acétique anhydre. p. 599.
Bourgoin, E. Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène. p. 666.
Louguinine, W. Sur les quantités de chaleur dégagées dans la décomposition des chlorures de quelques acides de la série grasse. p. 667.
Bondonneau, L. De l'amylogène ou amidon soluble. p. 671.
Jean, F. Sur une nouvelle méthode de dosage par les liqueurs titrées. p. 673.
de Luca, S. Recherches chimiques sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par la terre volcanique de la solfatare de Pouzzoles. p. 674.

## IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(t. XXIII. No. 6.)

Schützenberger. Recherches sur l'albumine. p. 242.
de Montgolfier, J. Sur le camphre monobromé et dibromé. p. 253.
Kupferschläger. Recherche des matières goudronneuses dans l'ammoniaque du commerce. p. 256.
Bourgoin, E. Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène. p. 257.
Lescoeur. Sur le déplacement mutuel des acides acétique et formique. p. 259.
Nilson. Recherches sur les sélénites. p. 260.
Louguinine. Correspondance de Saint-Pétersbourg, 1/13 février 1875. p. 264.

## V. Gazzetta chimica italiana.

(Anno V. Fasc. I e II.)

Koerner, W. e Corbetta, P. Notizia sopra due nuovi derivati dell'acido floretico. p. 1.
Pollacci, E. Sulla origine dei solfuri e degli iposolfiti, che nelle acque solfuree si riscontrano. p. 7.
Paternò, E. Ricerche sopra alcuni derivati del timol naturale e di quello sintetico. p. 13.
Paternò, E. e Spica, P. Sul nitrile paratoluico ed alcuni suoi derivati. p. 25.
Filetti, M. Sopra un glicosato di rame. p. 28.
Paternò, E. e Filiti, M. Esperienze per ottenere un acido cimencarbonico. p. 30.

Mercadante, M. ed Colosi, E. Sulla presupposta emissione dell'acido carbonico per mezzo delle radici. p. 82.

### VI. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(5e Jaarg. No. 4.)

Gratama. Het aantoonen von salpeterigzuur in welwateren.
Dibbits. Over de ontleding von eenige ammonium-zouten door eenige kalium- en natrium-zouten in oplossing.

### VII. Archives néerlandaises.

(t. IX. 4me et 5me livr.)

Dibbits. Sur la solubilité et la dissociation des bicarbonates de soude, de potasse et d'ammoniaque. p 348.
von Renesse. Sur les acides octylique et caprylique. p. 381.
Seelheim. Sur la salure des eaux de la Zélande. p. 433.
van't Hoff. Sur les formules de structure dans l'espace. p. 445.

### VIII. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(Bd. VII. No. 1 u. 2.)

Beilstein und Kurbatow. Ueber den Zusammenhang der Reihen der substituirten Benzole und Phenole.
Markownikoff. Ueber Dimethylisobutylcarbinol und daraus entstehendes Heptan.
Beketow. Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs auf Silberlösungen.
Butlerow. Ueber Pentamethylaethol und dessen Derivate.
Sagumeny. Notiz über das Benzpinakon Goldenberg's.
Bogusch. Neuer Fall der Entstehung der Aldehyde.
Schöne. Ueber das atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd.
Markownikoff. Ueber die Oxydation der $\alpha$-Oxybuttersäure.
Salomanoff. Neue Methode zur Bestimmung der Absorptionsfähigkeit der Ackererde.
Beketoff. Ueber den Einfluss der Atomgewichte der Elemente auf die Reaction des Austausches und der doppelten Zersetzung.
Kamensky und Lund. Ueber die Eisenerze des südwestlichen Russlands.

---

## Nekrolog.

### Johann Gottlieb.

Am 4. März d. J. zur Morgenstunde verschied in der Hauptstadt der grünen Steiermark Dr. Johann Gottlieb, Professor der Chemie an der technischen Hochschule daselbst, ein würdiger Vertreter unseres Faches, dessen Lernjahre noch in die Zeiten von Berzelius fielen und dessen Forscherjahre, die noch lange nicht abgeschlossen schienen, der Chemie so wichtige und bleibende Errungenschaften zugeführt haben.

Durch viele Jahre ein Schüler Gottlieb's, später in mehrfachem Verkehr mit Ihm stehend, möchte ich mir nicht versagen einige Zeilen dieser Berichte in Anspruch zu nehmen zu einem Worte der Erinnerung an den so unerwartet und zu früh für Lehre und Schüler Dahingeschiedenen.

Gottlieb's äusseres Leben war wenig bewegt. Zu Brünn am

15. Februar 1815 als Sohn eines Apothekers geboren, widmete er sich dem Geschäfte seines Vaters und verbrachte mehrere Jahre in der Apothekerpraxis. Während der Universitätsstudien in Prag als Schüler Redtenbacher's lebhaft angeregt und mitgerissen von dem neuen Geiste, den Liebig überall wachrief, entfaltete Gottlieb eine rege und seltene wissenschaftliche Thätigkeit und Ausdauer, die weit über die Grenzen des vorgesteckten Pharmaceutencursus hinausgingen und Ihn für die akademische Laufbahn gewannen.

Gottlieb wurde Assistent Redtenbacher's und Docent an der Universität (wenn ich nicht irre, für gerichtliche Chemie), und folgte im Jahre 1846 einem Rufe als Professor für allgemeine und technische Chemie an das vom Erzherzog Johann gestiftete Joaneum in Graz, einer Anstalt, die mittlerweile in eine technische Hochschule umgewandelt worden ist. In dieser Stellung, die Ihm durch Ort und Thätigkeit lieb geworden war, finden wir Gottlieb bis zu seinem Ableben, obwohl es nicht an Gelegenheit zur Aenderung seines Wirkungskreises gefehlt hätte.

Noch aus Gottlieb's Aufenthalt in Prag stammen einige wichtige Arbeiten. Vor allem ist es die Entdeckung der Propionsäure im Jahre 1844, die dem Autor einen dauernden und ehrenvollen Platz in der Geschichte der Chemie sichert. Unter dem Titel: „Einwirkung von schmelzendem Kali auf Rohrzucker, Stärkemehl u. s. w.“ erschien in Liebig's Annalen Bd. 52 jene Abhandlung, in der gezeigt wurde, dass das durch Destillation von Zucker mit Kalk entstehende Oel (das Metaceton) bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Propionsäure liefere, und dass auch, mit concentrirter Kalilauge erhitzt, Zucker und Stärke sowie Gummi direct diese Säure liefern. Gottlieb nannte die Säure zuerst Metacetonsäure, benützte aber selbst dann gern den gebräuchlich gewordenen Namen Propionsäure. Durch die Auffindung der Propionsäure wurde für die damalige Zeit, da die homologen Säuren von der Essigsäure bis aufwärts zur Oenanthylsäure bekannt waren, die Reihe auf die ersten 7 Glieder completirt.

Ebenso, wie mit den fetten Säuren, hängt Gottlieb's Name mit der Oelsäurereihe innig zusammen, deren Kenntniss Er 1846 durch nähere Erforschung und erste Reindarstellung des namengebenden Gliedes so hervorragend förderte. Zwar schon 1811 hatte Chevreul seine graisse fluide entdeckt, aber die Lehre der Darstellung, Zusammensetzung und fast alles, was man bis heute über diese Säure weiss, stammt von Gottlieb's in Liebig's Annalen, Bd. 57 publicirten Abhandlung: „Untersuchung des Gänsefettes und der Oelsäure.“

Es folgte die Auffindung des Paramylums in der grünen Infusorie Euglena viridis Annal. Bd. 75; im nächsten Jahre 1851 die Entdeckung der Mesaconsäure und Studien über die beiden damit isomeren Säuren Annal. Bd, 77; dann „Zersetzungsprodukte des Dinitranilins und des

Itaconanilide und eine verbesserte Methode der Stickstoffbestimmung" in Liebig's Annal. Bd. 78.

Die späteren Arbeiten Gottlieb's sind in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie publicirt: 1869 Analyse der beiden Johannisquellen bei Gleichenberg und Analyse der Hauptquelle im st. l. Curorte Neuhaus in Steiermark; Notiz über Pettenkofer's Methode der Kohlensäurebestimmung. 1871: Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 1872: Ueber Kieselsäurehydrate. 1873: Ueber Monochlorcitraconsäure; über eine aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure. Die Fortsetzung dieser letzteren Arbeit, die noch am 4. Februar d. J. in der math.-naturwissenschaftlichen Classe der Wiener Akademie vorgelegt wurde, war Gottlieb's Schwanenlied.

Die Lehrbuchliteratur hat Gottlieb bereichert 1852 durch ein Taschenbuch der chemischen Technologie und 1853 durch sein bei Vieweg erschienenes Lehrbuch der reinen und technischen Chemie, das später noch zwei Auflagen erlebte und den Vorlesungen des Autors zu Grunde gelegt wurde. Schreiber dieser Zeilen selbst in die Elemente der Chemie durch dieses Buch eingeführt, kann nicht unterlassen, das hohe, schulmännische Geschick, das sich in diesem Buche ausspricht, zu rühmen, wenn es dessen noch bedürfte, bei der grossen Verbreitung, die das Werk auf zahlreichen technischen Schulen gefunden hat. Das letzte grössere Werk, das Gottlieb der chemischen Welt übergab, vom Drange beseelt, seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der pharmaceutischen Chemie nutzbringend zu machen, war das zweibändige, bei Ringer in Berlin 1857 erschienene Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, das wohl viel länger sich im Gebrauche erhalten hätte, wenn sich der Verfasser hätte entschliessen können, den neueren Anschauungen der Chemie, die er doch selbst mit der Zeit fortgehend in sich aufgenommen hat, einen weiteren Umfang einzuräumen.

Gottlieb lebte das ruhige Leben eines Gelehrten, den die Summe des täglich neu gewonnenen Wissens völlig befriedigte. Er verbrachte den grössten Theil des Tages in seinem, freundliche Aussicht nach dem botanischen Garten gewährenden Laboratorium, abwechselnd mit Lectüre und eigenen Arbeiten beschäftigt, meist heiteren Muthes, behäbig und launenlos, und mitten in der Beschäftigung leicht Collegen und Schülern zugänglich. Einen einmal begonnenen Gesprächsstoff behandelte Er meist gründlich und schloss gern mit einem Scherze. Von Festlichkeiten war Gottlieb kein Freund und dem Vereinsleben blieb er so vollständig fern, dass Er mir noch ein paar Wochen vor seinem Ende, als ich an den letzten Carnevalstagen Gelegenheit hatte, ihn zu besuchen, erzählte, die nächste Naturforscherversammlung in Graz würde die erste sein, die er mitmachen wolle.

Im praktischen Unterrichte zeigte sich Gottlieb, so wie einmal

der Schüler aus dem Gröbsten heraus war und Talent und Liebe zeigte, als ein anregender und durch sein grosses Wissen unterstützender Lehrer, dabei immer bemüht zur Selbstständigkeit anzuleiten, so wie Er auch dem Fortgeschritteneren nie eigene Ideen zur Ausarbeitung aufdrängte, sondern, wenn irgend möglich, die der Schüler zu realisiren sich gern behülflich zeigte.

Nie wurde der Unterricht unzeitig abgebrochen und zu einer Arbeit angeregt, wenn es noch zweckmässig erschien, das Können und Wissen durch das Ueben bewährter Methoden zu erweitern. Wurde so freilich nicht mit Dampf gearbeitet, so würden doch die von Gottlieb's Schülern unter seiner Leitung ausgeführten Arbeiten, wären sie, wie jetzt üblich, sorgsam numerirt in ein Journal eingereiht, eine stattliche Reihe bilden.

Von entgegengebrachten Auszeichnungen sei erwähnt, dass Gottlieb Ehrenmitglied des gesammten deutschen Apothekervereins war, und dass er am 4. Sept. 1857 zum wirklichen Mitgliede der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien ernannt wurde. Der Lehrkörper der technischen Hochschule endlich wählte Gottlieb zum Rector für das laufende Schuljahr, eine Würde, deren Last er nicht zu Ende tragen sollte. Am 3. März Mittags fiel Gottlieb in der Rectoratskanzlei zusammen, wurde nach Hause gebracht, sprach noch einzelnes, lag dann ohne Bewusstsein und erlag dem Schlaganfalle am folgenden Morgen im 60. Lebensjahre, von seiner Gattin und sechs in der Ferne weilenden Kindern betrauert.

Innsbruck, 20. März 1875.

Richard Maly.

---

Berichtigungen:

No. 5. Seite 327, Zeile 11 v. u. lies: „$Cl-P(Cl)=S$" statt: „$Cl-P(Cl)-S$"

- - 330, - 8 v. o. lies: „Pentachlorid" statt: „Pentoxyd."
- - 331, - 9 v. u. lies: „93.68" statt: „94.68."
- - 332, - 10 v. o. lies: „Thiochlorid" statt: „Trichlorid."
- - 336, - 5 v. o. lies: „L. Mutochler" statt: „A. Matochler."

---

Nächste Sitzung: Montag, 12. April.

## Sitzung vom 12. April 1875.

**Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vicepräsident.**

---

Nach Genehmigung des Protocolls werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Bronislaus Dmochowsky, Französischestr. 27;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Charles de la Harpe, Adr. H. Monnet & Co., La Plaine bei Genf,

J. H. Jäger, Marktgasse 58 in Bern,

Fr. Hänlein, Apotheker in Fürth,

Hugo Michaëlis, stud. phil., Universitätslaboratorium in Heidelberg.

Der Vorsitzende begrüsst die anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. Prof. Limpricht aus Greifswald und die HH. Prof. Henneberg, Prof. Tollens und Dr. Müller aus Göttingen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

J. Völkelt: Kant's kategorischer Imperativ und die Gegenwart. Wien 1875. (Von der Lesehalle der deutschen Studenten in Wien.)

A. Emmerling: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge in der Pflanze. Kiel 1874.

Der Naturforscher. März.

Polytechnisches Notizblatt. No. 6, 7.

Repertorium der Naturwissenschaften. No. 3.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 176, Heft 2.

Archiv der Pharmacie. December. Jahrg. 1875. Februar, März.

Chemisches Centralblatt. No. 12—14.

Deutsche Industriezeitung. No. 12—15.

Journal für praktische Chemie. Bd. 11, Heft 3—5.

Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften zu Berlin. December. Register von Jahrg. 1859—1873.

Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV. Heft 1, 2.

Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 4 (April).

*Bulletin de l'Académie royale de Belgique.* t. 39: No. 2.

Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. Bd. XXIII (1873), April, Mai, Juni. Bd. XXIV (1874), Oct., Nov., Dec.

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 4, 5.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 7.
*Moniteur scientifique Quesneville. Avril.*
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 7—11.
*Revue scientifique.* No. 39—41.
*Journal of the Chemical society. March.*
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 5.
*The American Chemist.* No. 6, 8.

**Durch Kauf:**

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 215. No. 4, 5.
*Comptes rendus.* No. 11—18.

---

# Mittheilungen.

## 127. H. Limpricht: Ueber die Amidosulfobenzolsäure.

(Eingegangen am 5. April; vorgetrag. in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus den drei isomeren Nitrosulfobenzolsäuren, über welche ich in meiner letzten Mittheilung berichtet habe, lassen sich leicht drei isomere Amidosulfobenzolsäuren durch Reduction mit Schwefelammonium gewinnen, deren Reinigung keine Schwierigkeiten hat, wenn man von den reinen Nitrosulfobenzolsäuren ausgeht. Wendet man jedoch das Gemenge dieser letzteren an, so krystallisirt zuerst nadelförmige $\alpha$-Amidosulfobenzolsäure aus, welcher sich bei der letzten Krystallisation solidere Krystalle der $\beta$- und $\gamma$-Amidosäure beimengen. Eine Trennung muss dann durch Auslesen der solideren Krystalle oder Abschlemmen der feinen Nadeln bewirkt werden.

### $\alpha$-Amidosulfobenzolsäure, von A. Berndsen.

Diese Säure ist zuerst von Laurent[1]), später von Schmitt[2]), V. Meyer und Stüber[3]) und H. Rose[4]) dargestellt, aber nicht genau untersucht worden.

Sie krystallisirt in feinen, wasserfreien Nadeln oder in solideren Prismen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. $H_2O$, welche langsam verwittern, löst sich ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Das Bariumsalz giebt mit Bromwasser keinen Niederschlag.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba$, $6H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

Bleisalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb$. Schwer lösliche, grosse Prismen.

---

[1]) Jahresbericht 1850, 418.
[2]) Annalen 120, 164.
[3]) ibid. 165, 164.
[4]) Diese Ber. V, S. 41.

Die α-Amidosulfobenzolsäure entwickelt beim Erwärmen mit oxydirenden Substanzen kein Chinon. — Beim schmelzen mit Kalihydrat tritt ausser Anilin keine gut characterisirte Verbindung auf.

Mit Brom entsteht, je nachdem man auf 1 Mol. der Säure 2 oder 3 Mol. anwendet Di- oder Tribromamidosulfobenzolsäure, aber kein Tribromanilin.

α-Dibromamidosulfobenzolsäure, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$. Kleine weisse Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser.

Kaliumsalz, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3K\end{matrix}\right., H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Bariumsalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, 6H_2O$. Leicht lösliche, an der Luft verwitternde Säulen.

Bleisalz, $\left[C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb$. Leicht lösliche Blättchen.

Die Diazoverbindung, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\N\\SO_3\end{matrix}\right.$ N, besteht aus hellgelben, mikroskopischen Nadeln.

α-Tribromamidosulfobenzolsäure, $C_6H\left\{\begin{matrix}Br_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right., H_2O$. Farblose, mikroskopische Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Bariumsalz, $\left[C_6H\left\{\begin{matrix}Br_3\\NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Ba, 9H_2O$. Schwer lösliche, kleine Tafeln.

Bleisalz, $\left[C_6H\left\{\begin{matrix}Br_3\\NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2 Pb, 9H_2O$. Schwer lösliche Blättchen.

Zur Darstellung der Diazoverbindung der α-Amidosulfobenzolsäure wird durch die heiss gesättigte, wässrige Lösung der Säure während des Erkaltens salpetrige Säure geleitet, bis die zuerst sich abscheidende Amidosäure wieder vollständig gelöst ist. Nach 24stündigem Stehen in niedriger Temperatur hat sich die Diazoverbindung abgesetzt, welche auf einem Filter gesammelt und nach dem Abgiessen noch feucht verarbeitet wird, weil sie vollkommen trocken leicht explodirt. Durch eine Explosion von etwa 10 Grm. der trocknen Diazoverbindung bei Berührung mit einem Hornspatel wurde ich bedeutend im Gesicht und an den Händen verletzt. Auch die an-

dern Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen vollkommen den der übrigen Glieder dieser Gruppe. Dass V. Meyer und Stüber sie abweichend fanden erklärt sich daraus, dass sie nicht die reine Diazoverbindung, sondern ein Gemenge derselben mit unveränderter Amidosulfobenzolsäure unter Händen hatten.

α-Bromsulfobenzolsäure. Die Diazoverbindung liefert beim Eindampfen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ein Gemenge von α-Bromsulfobenzolsäure und Sulfophenolsäure, welches nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Barium Krystalle von α-bromsulfobenzolsaurem Barium und eine nicht krystallisirende Mutterlauge von sulfophenolsaurem Barium giebt

Ammoniumsalz. Sehr leicht löeliche, warzige Krystalle.

Kaliumsalz, $C_6H_5\left\{\begin{matrix}Br\\SO_3K\end{matrix}\right.$, $H_2O$. Kleine Warzen.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2$ Ba, $?H_2O$ und $2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, schneeweisse Warzen.

Bleisalz, $\left[C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_2$ Pb, $2H_2O$. Wie das Bariumsalz.

α-Bromsulfobenzolchlorür ist ölförmig.

α-Bromsufobenzolamid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}Br\\SO_2NH_2\end{matrix}\right.$. Aus heissem Wasser feine Nadeln oder glänzende Blättchen, aus Weingeist solidere Prismen. Schmelzpunkt 153°—154° [1]).

Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert die α-Amidosulfobenzolsäure Resorcin.

α-Nitrobromsulfobenzolsäure bildet sich beim Eintragen des α-bromsulfobenzolsauren Bariums in die concentrirteste Salpetersäure.

Ammoniumsalz, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\Br\\SO_3NH_4\end{matrix}\right.$ Lange, gelbe Säulen.

Bariumsalz, $\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_3$ Ba, $3H_2O$. Kleine, gelbe Prismen

Bleisalz, $\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\Br\\SO_3\end{matrix}\right.\right]_3$ Pb, $3H_2O$. Gelbe Warzen.

Das α-nitrobromsulfobenzolsaure Ammonium giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°

[1]) In diesen Ber. VII, S. 1352, sind die Schmelzpunkte der drei Bromsulfobenzolamide zu niedrig angegeben, nämlich zu 156° — 149° — und 180°, während sie sind 159° — 153° bis 154° — und 186°. Der Fehler wurde veranlasst durch die Ungenauigkeit des angewandten Thermometers, welches — wie sich sehr bald bei Vergleichung mit einem Normalthermometer herausstellte — die Temperaturen über 100° zu niedrig zeigte.

α-nitramidosulfobenzolsaures Ammonium, bei Behandlung mit Schwelammonium

α-amidobromsulfobenzolsaures Ammonium, beide Säuren werden untersucht.

Das aus der Mutterlauge des α-bromsulfobenzolsauren Bariums gewonnene sulfophenolsaure Barium war nicht in eine zur Analyse geeignete Form zu bringen und ebensowenig das Kaliumsalz. Die freie Säure wurde desshalb mit concentrirter Salpetersäure in

Trinitrosulfophenolsäure verwandelt. Die freie Säure zum Syrup verdunstet, erstarrt zu einer schwach gelben Krystallmasse.

Kaliumsalz, $C_6H\begin{cases}(NO_2)_3\\OH\\SO_3K\end{cases}$, $H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, rothe Prismen.

Bariumsa z, $\left[C_6H\begin{cases}(NO_2)_3\\OH\\SO_3\end{cases}\right]_2Ba$, $3H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, zu Warzen vereinigte, gelbe Prismen.

---

β-Amidosulfobenzolsäure oder Sulfanilsäure ist schon von mehreren Chemikern, vorzüglich von Schmitt bearbeitet, eine ausführliche Untersuchung derselben ist jetzt hier unternommen worden.

---

## γ-Amidosulfobenzolsäure, von A. Berndsen und H. Limpricht.

Die Säure krystallisirt in matten, soliden Rhomboëdern ohne Krystallwasser, oder in wasserhellen, vierseitigen Säulen und anderen Formen mit ½ Mol. Krystallwasser, welche nicht verwittern. Sie ist ausgezeichnet durch die häufig bei ihr vorkommenden schönen Farben, bald ist sie rein gelb, bald hellroth bis dunkelroth, bald violett gefärbt; durch Behandlung ihrer Lösung mit Thierkohle wird sie wieder entfärbt. In Wasser ist sie in der Kälte schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich. Das Bariumsalz giebt mit Bromwasser einen Niederschlag.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3\end{cases}\right]_2Ba$. Ziemlich grosse, wasserhelle Krystalle.

Bleisalz, $\left[C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2\end{cases}\right]_2Pb$, $\frac{1}{2}H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Blättchen oder Säulen.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit 2 Mol. Brom einen Niederschlag von Tribromanilin und das Filtrat mit Chlorbarium einen Niederschlag von

γ-Dibromamidosulfobenzolsaurem Barium,

$$\left[C_6 H_2 \begin{cases} Br_2 \\ N H_2 \\ S O_3 \end{cases}\right]_2 Ba, 2H_2 O.$$

Schwer lösliche, kleine Nadeln.

Die Diazoverbindung wird durch Einleiten salpetriger Säure in die in Wasser suspendirte, fein zerriebene Amidosäure dargestellt. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln.

-Bromsulfobenzolsäure, aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure erhalten, scheint nicht zu krystallisiren.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_4 \begin{cases} Br \\ S O_3 \end{cases}\right]_2 Ba$. Kleine, leicht lösliche Warzen,

γ-Bromsulfobenzolchlorür ist ölförmig.

γ-Bromsulfobenzolamid, $C_6 H_4 \begin{cases} Br \\ S O_2 N H_2 \end{cases}$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in gezackten Prismen, die bei 186° schmelzen.

Das γ-bromsulfobenzolsaure Kalium wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Resorcin verwandelt.

Von dieser γ-Amidosulfobenzolsäure stand uns nur so wenig zu Gebote, dass wir vorläufig die Untersuchung auf die hier mitgetheilten Versuche beschränken mussten.

Greifswald, den 4. April 1875.

---

## 128. W. Weith: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak.

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

Bekanntlich tritt bei der Einwirkung von Holzgeist auf salzsaures Anilin mit grosser Leichtigkeit Methyl für Wasserstoff in das Anilin ein und führt diese Reaction in der Regel bis zur Bildung von Dimethylanilin. Der Vorgang beruht offenbar auf einer Spaltung des Anilinchlorhydrates in Anilin und Salzsäure, letztere, auf den Holzgeist einwirkend, erzeugt Chlormethyl, welches mit dem Anilin Methylanilin und Salzsäure liefert. Die regenirte Salzsäure bildet neues Chlormethyl, das schliesslich mit Methylanilin reagirend, salzsaures Dimethylanilin entstehen lässt. Der Salmiak sollte sich gegen Methylalkohol dem Anilinchlorhydrat analog verhalten, und es schien mir von Interesse zu untersuchen, wie weit sich die Methylirung beim Erhitzen von Salmiak und Holzgeist treiben lasse. Ueber das Verhalten beider Körper zu einander liegen ältere Versuche von Berthelot[1]) vor. Derselbe fand, dass beim Erhitzen mit Holzgeist auf 300° sich

[1]) Ann. de chim. et de phys. [3] Bd. 38, S. 69.

in der That der Salmiak methyliren lässt, und die von ihm ausgeführte Analyse des entsprechenden Platinsalzes stimmt am nächsten mit der Formel des Chlorplatinates des Dimethylamins (gef. 38.35 und 38.86 pCt. Pt, das Platinsalz des Dimethylamins verlangt 39.30 pCt. Pt, das des Trimethylamins 37.21 pCt. Pt). Die Methylirung des Salmiaks war mithin eine unvollständige. Durch Erhitzen bis auf 360° erhielt Berthelot ein noch ungünstigeres Resultat, insofern die Hauptmenge des Salmiaks als solcher wiedergewonnen wurde. Das aus dem Reactionsprodukt dargestellte Platinsalz enthielt dann 44.59 pCt. Pt. — Platinsalmiak verlangt 44.29 pCt. Berthelot mach keine Angaben über die Mengenverhältnisse, in denen er Salmiak und Methylalkohol reagiren liess, bei allen seinen Versuchen blieb eine gewisse Quantität von Salmiak unverändert.

Meine Versuche ergaben, dass bei einem gewissen Ueberschuss von Holzgeist die Umwandlung des Chlorammoniums in methylirtes Chlorür eine vollständige ist. —

Der angewandte Methylalkohol war völlig rein, eine grössere Quantität ging ganz constant, bis zum letzten Tropfen zwischen 65 und 66° über. Bei einem Versuche wurden 2 Grm. Salmiak mit 12 CC. Methylalkohol 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 280—285° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt war völlig flüssig und bestand aus zwei Schichten, von denen die obere beim Oeffnen der Röhre vergaste. Das entweichende Gas brannte mit wenig leuchtender, bläulicher, nicht grün gesäumter Flamme. Beim Verbrennen entwickelte sich keine Salzsäure. Das Gas hatte einen süsslichen Geruch, löste sich leicht in Wasser und Weingeist, die wässerige Lösung besass gewürzartigen Geschmack. In weit grösserer Menge als von Wasser wurde das Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und aus dieser Lösung mit seinen ursprünglichen Eigenschaften auf Wasserzusatz wieder frei gemacht. Diesem Verhalten nach ist das Gas als Methylaether anzusprechen, dessen Bildung aus Holzgeist und durch Dissociation des Salmiaks entstehender Salzsäure selbstverständlich ist[1]). Die nach dem Entweichen des Methyläthers bleibende, sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit enthielt keine Spur von Salmiak mehr. Nessler's Reagens gab damit einen rein hellgelben Niederschlag, während nach Zumischung einer minimalen Quantität von Salmiak dasselbe Reagens eine rothbraune Fällung hervorrief. Durch Destillation mit Barytwasser wurden die flüchtigen Basen in Freiheit gesetzt und in Alkohol aufgefangen. Die alkoholische Lösung wurde mit Hülfe der so sehr empfindlichen Chloroformreaction auf Monamin geprüft — es liess sich keine Spur von

---

[1]) $CH_3OH + HCl = H_2O + CH_3Cl$
$CH_3Cl + CH_3OH = HCl + (CH_3)_2O$.

Methylamin nachweisen. Ein ebenso negatives Resultat lieferte die Prüfung mit Schwefelkohlenstoff, der Verdampfungsrückstand erzeugte weder mit Quecksilberchlorid, noch mit Eisenchlorid (s. u.) eine Spur von Senföl. Der Rest der alkoholischen Lösung mit Platinchlorid eingedampft, lieferte ein in heissem Wasser lösliches Platinsalz, welches genau die Zusammensetzung des Trimethylaminchloroplatinats besass.

| Gefunden. | Berechnet für $2(N(CH_3)_3 HCl) PtCl_4$. |
|---|---|
| Platin 37.17 pCt. | 37.21 pCt. |

Als einzige flüchtige Basis war somit Trimethylamin entstanden.

Die Destillation mit Barytwasser wurde so lange fortgesetzt, als noch alkalisch reagirende Dämpfe entwichen, dann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung zur Trockene gebracht. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol wurde das Chlorbaryum entfernt. Auf Zusatz von Platinchlorid entstand in der alkoholischen Lösung ein reichlicher Niederschlag, der in siedendem Wasser sich leicht löste und beim Erkalten in schönen, orangefarbenen, lebhaft glänzenden Octaëdern auskrystallisirte.

Die Analyse zeigte, dass das Platindoppelsalz des Tetramethylammoniumchlorürs vorlag.

| Gefunden. | Berechnet für $2(N(CH_3)_4 Cl) PtCl_4$. |
|---|---|
| Platin 35.07 — 35.16 pCt. | 35.35 pCt. |

Bei einem zweiten quantitativen Versuche wurde unter gleichen Bedingungen gearbeitet und genau das gleiche Resultat erhalten. Aus der Menge der gebildeten Platinsalze ergab sich, dass 8 pCt. des Salmiaks in salzsaures Trimethylamin, der Rest in Tetramethylammoniumchlorür verwandelt worden war.

Um zu entscheiden, ob bei Anwendung grösserer Quantitäten von Salmiak nicht auch primäres resp. secundäres Amin entstehe, wurden bei weiteren Versuchen 3 Grm. Salmiak mit 12 CC. Methylalkohol 6 Stunden lang auf 280 — 285° erhitzt. Auch dann hatten sich beträchtliche Quantitäten von Methyläther gebildet. Der Salmiak war vollständig verwandelt, Nessler's Reagens lieferte eine rein gelbe Fällung. Die Lösung hinterliess auf dem Wasserbade ein leicht schmelzbares, vollständig zerfliessliches Salz, welches in absolutem Alkohol sich rückstandslos löste. Mit Platinchlorid entstand ein Niederschlag, der in heissem Wasser leicht und vollständig löslich war. Das Platinsalz enthielt 37.27 pCt. Platin. Obgleich diese Zahl genau mit der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes des Trimethylamins übereinstimmt, war dasselbe in diesem Falle doch nur ein Gemenge, denn als ein anderer Theil desselben salzsauren Salzes, welches zu seiner Bereitung gedient hatte, mit Barytwasser destillirt wurde, konnten flüchtige Basen erhalten werden, unter welchen sich sowohl mit Hülfe der Isocyanür- als auch der Senfölreaction Methylamin mit aller Sicher-

heit nachweisen liess. Der Destillationsrückstand, genau wie oben behandelt, lieferte Tetramethylammoniumchlorür, welches durch das Platinsalz identificirt wurde. (Gef. 35.10 pCt. Pt, ber. 35.35 pCt.)

Aus diesen Versuchen, die übrigens mehrfach mit denselben Resultaten wiederholt wurden, ziehe ich den Schluss, dass der Salmiak durch Einwirkung von Methylalkohol, unter Anwendung eines grossen Ueberschusses des letzteren, bei 285° vollständig in Trimethylaminchlorhydrat und Tetramethylammoniumchlorür verwandelt wird, und dass bei Anwendung geringerer, immerhin noch überschüssiger Holzgeistmengen sich ausserdem noch Methylamin, wahrscheinlich auch Dimethylamin bildet. Es liegt nahe, zu versuchen, ob nicht die Methylirung auch anderer u. A. stickstoffreier Verbindungen durch Einwirkung von Holzgeist und Salzsäure gelingt; ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

---

Auffallend verschieden vom Methylalkohol verhält sich der Aethylalkohol beim Erhitzen mit Salmiak. Unter absolut gleichen Bedingungen, wie bei den zuerst beschriebenen Versuchen, bei denen Holzgeist den Salmiak vollständig in die Chlorüre des Trimethylamins und Tetramethylammoniums verwandelt hatte, war bei Anwendung reinen Aethylalkohols fast aller Salmiak unverändert geblieben und in den bekannten, federartigen, in Weingeist unlöslichen Krystallen angeschossen. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten nur eine kleine Menge zerfliesslichen Salzes, in welchem allerdings durch die Isocyanür- sowie die Senfölreaction sich die Gegenwart von Aethylamin dartbun liess.

---

Wie vorstehend erwähnt, war ich öfters in der Lage zur Prüfung auf primäre Amine die ausgezeichneten Reactionen A. W. Hofmann's anzuwenden, welche die Nachweisung dieser Basen so ausserordentlich erleichtern; durch einige Versuche habe ich die Grenzen der Empfindlichkeit namentlich der Senfölreaction festzustellen gesucht. Alkoholische Aethylaminlösungen von bekanntem Gehalte wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt und nach mehrstündigem Stehen im Wasserbade eingedunstet. Um aus dem Verdampfungsrückstande (äthylsulfocarbaminsaures Aethylamin) das Senföl frei zu machen, wurde zur Abspaltung des Aethylamins und Schwefelwasserstoffes, statt wie gewöhnlich mit Quecksilberchlorid, mit Eisenchlorid erhitzt, um so einer nach Hofmann[1]) möglichen Entschwefelung des Senföls vorzubeugen. Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung (1 CC.), welche nur 3 Milligramm Aethylamin enthielt, entwickelte sich dann noch ein intensiver Senfölgeruch, sogar

---

[1]) Diese Berichte VIII, S. 105.

als man nur $1\frac{1}{2}$ Milligramm Aethylamin anwandte, war die Senfölreaction noch ganz deutlich. Bei sehr kleinen Mengen scheint mir der Senfölgeruch charakteristischer als der Isocyanürgeruch zu sein. Liegt die Frage vor, ob eine flüchtige Basis reines oder ein substituirtes Ammoniak sei, so lässt sich ebenfalls das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Eisenchlorid vortheilhaft zur Entscheidung benutzen. Selbst sehr kleine Ammoniakmengen geben unter denselben Bedingungen, unter denen Aminbasen Senföle liefern (s. o.) die charakteristische Eisenrhodanidreaction. Eine alkoholische Lösung, welche 0.09 Milligramm Ammoniak enthielt, mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, gab nach mehrstündigem Stehen und Eindunsten im Wasserbade auf Zusatz von Eisenchlorid noch sehr deutlich die bekannte blutrothe Färbung, bei Anwendung von 0.00005 Grm. Ammoniak war die Rothfärbung durch Eisenchlorid noch eben deutlich bemerkbar. Es dürfte diese Reaction, die zwar nicht so empfindlich ist wie die bekannte Nessler'sche, immerhin in vielen Fällen sich zur Nachweisung des freien Ammoniaks empfehlen.

Zürich (Universitätslaboratorium), März 1875.

---

## 129. O. Billeter: Ueber organische Sulfocyanverbindungen.

(Eingeg. am 8. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Anschliessend an eine Mittheilung über Sulfocyanphenyl, welche ich der Gesellschaft vor einiger Zeit gemacht habe, erlaube ich mir heute über weitere, am Schluss jener kurzen Abhandlung in Aussicht gestellte Resultate zu berichten.

Ueber Rhodanphenyl habe ich noch nachzutragen seine

### Zersetzung mit Natriumamalgam.

Dieselbe erfolgt ganz analog der von Hofmann für Rhodanaethyl mit Natrium angegebenen nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.S.CN + Na_2 = 2NaCN + (C_6H_5S)_2.$$

Die Umsetzung geht schon im Wasserbade vor sich; sehr rasch und vollständig hat sie statt bei 120°. Das gebildete Cyannatrium wurde der Reactionsmasse durch Wasser entzogen und durch die Bildung von Berlinerblau, welche nach Zusatz einer Eisenoxyduloxydsalzlösung beim Ansäuern erfolgte, constatirt. Aus dem Rückstand wurde mittelst Alkohol das Phenylsulfid extrahirt, welches beim Erkalten der alkoholischen Lösung sofort rein herauskrystallisirte. Es schmilzt bei 60—61° und eine Schwefelbestimmung ergab 29.57 pCt. S, gegenüber 29.36 pCt., welche die Theorie verlangt.

Natriumamalgam wirkt auf Phenylsenföl unter denselben Bedingungen noch durchaus nicht ein.

## Sulfocyannaphtyl.

Das Natriumsalz der β-Naphtalinsulfosäure (nach den Angaben von Merz und Weith, diese Ber. III, 195, 245, dargestellt) wurde durch Behandeln mit fünffach Chlorphosphor in β-Naphtylsulfochlorid übergeführt und dieses mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Es resultirte β-Naphtylsulfhydrat, welches, da es mit den Wasserdämpfen nicht destillirbar ist[1]), durch Ausziehen der Reductionsmasse mit Alkohol rein erhalten wurde. Es krystallisirt aus der Lösung in kleinen, glänzenden, bei 75° schmelzenden Krystallschuppen, von widerlichem, jedoch nicht sehr intensivem Geruch. Ein mit einer Spur Naphtalin verunreinigtes Präparat gab bei der Analyse folgende Resultate:

| | Berechnet. | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | 120 | 75 | 75.28 | — |
| $H_8$ | 8 | 5 | 5.47 | — |
| $S$ | 32 | 20 | — | 19.71 |
| $C_{10}H_8S$ | 160 | 100. | | |

Maikopar (l. c.) beschreibt dasselbe als bei 136° schmelzende Blättchen. Er hat es wahrscheinlich mit β-Naphtylbisulfid verwechselt, welches leicht in vorwiegender Menge entsteht, wenn die Reduction des Sulfochlorids nicht energisch genug vor sich geht.

Die alkoholische Lösung des Sulfhydrates gab mit Bleiacetat sofort einen gelben Niederschlag, welcher je nach den angewandten Mengenverhältnissen verschieden zusammengesetzt sein kann. Das normale Bleinaphtylmercaptid, $(C_{10}H_7S)_2Pb$, stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar.

Gasförmiges Chlorcyan wirkt auf Bleinaphtylmercaptid unter den für die entsprechende Phenylverbindung angegebenen Bedingungen ebenso rasch und vollständig ein wie dort, indem sich unlösliches Chlorblei bildet, während β-Sulfocyannaphtyl in Lösung geht, welchem Vorgang die folgende Gleichung Ausdruck verleiht:

$$(C_{10}H_7S)_2Pb + 2ClCN = PbCl_2 + 2C_{10}H_7S.CN.$$

Aus der gesättigten, alkoholischen Lösung scheidet sich das Sulfocyanür sowohl beim Verdunsten als auch auf Zusatz von Wasser als Oel ab, welches erst nach längerer Zeit (in Berührung mit Alkohol erst nach Tagen) erstarrt. Man erhält es als feste, schneeweisse, glänzende Masse, wenn man die mit viel Wasser versetzte, verdünnte alkoholische Lösung einen Tag stehen lässt. Sulfocyannaphtyl ist geruchlos, schmilzt bei 35° und zersetzt sich vollständig beim Versuch, es zu destilliren.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. 1869, 710.

| | Berechnet. | | Gefunden. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1. | 2. | 3. | 4. |
| $C_{11}$ | 132 | 71.35 | 71.19 | 71.18 | — | — |
| $H_7$ | 7 | 3.78 | 3.81 | 3.84 | — | — |
| S | 32 | 17.30 | — | — | 17.38 | — |
| N | 14 | 7 57 | — | — | — | 7.47 |
| $C_{11}H_7SN$ | 185 | 100.00. | | | | |

Die mit dem Körper analog den bei Rhodanphenyl beschriebenen, vorgenommenen Zersetzungen stellten seine Constutitution über allen Zweifel. Kaliumsulfhydrat bildet damit β-Naphtylmercaptan und Rhodankalium.

Unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure nimmt Sulfocyannaphtyl 2 Moleküle Wasser auf und spaltet sich in β-Naphtylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak. Eine quantitative Bestimmung des durch diese Reaction gebildeten Ammoniaks als Platinsalmiak ergab für das angewandte Sulfocyanür einen Stickstoffgehalt von 7.96 pCt. (Theorie 7.57 pCt.).

Mit Natriumamalgam auf 150—160° erhitzt, bildet es glatt β-Naphtylbisulfid und Cyannatrium. Das Bisulfid bildet kleine, zu Büscheln gruppirte Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Der Schwefelgehalt wurde gefunden zu 20.29 pCt. $C_{10}H_7S_2$ verlangt 20.13 pCt.

## Sulfocyanallyl.

Von erhöhtem Interesse musste es sein, die Einwirkung von Chlorcyan auf das Bleisalz des von Cahours und Hofmann[1]) entdeckten Allylsulfhydrates zu studiren. Da hier eine Umlagerung der Atome, wie sie bei der Wechselwirkung von Jodallyl oder allylsulfosaurem Kali und Rhodankalium stattfindet, nicht leicht gedacht werden kann, so war ich zu der Hoffnung berechtigt, auf diese Weise die wirkliche Rhodanverbindung der Allylgruppe zu erhalten.

Da es mir nicht gelang, das von Cahours und Hofmann beschriebene, bei 90° siedende Allylsulfhydrat rein zu erhalten, sondern ich durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Jodallyl stets ein Oel erhielt, welches, bei 90° wenigstens. keine Constanz des Siedepunktes zeigte, so überging ich die Reindarstellung des Mercaptans selbst und fällte die alkoholische Lösung des einmal mit den Wasserdämpfen destillirten Rohproduktes ohne Weiteres mit Bleiacetat. Der entstehende, rein gelbe, glänzende Blättchen darstellende Niederschlag, war reines Bleiallylmercaptid. Die Analyse ergab 58.42 pCt. Pb, während die Formel $(C_3H_5 . S)_2Pb$ 58.64 pCt. fordert.

Das sehr unbeständige Bleisalz wurde 12 Stunden lang mit einer wasserfreien, ätherischen Lösung von Chlorcyan in Berührung

[1]) Ann. Ch. und Ph. CII, 292.

gelassen; hierauf wurde vom Bodensatz abfiltrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem, intensiven, jedoch nicht unangenehmen Geruch, welcher nicht entfernt an Senföl erinnert. Das so erhaltene Produkt besteht aus fast reinem Rhodanallyl. Die damit vorgenommene Analyse gab folgende Resultate.

| | | Berechnet. | Gefunden. 1. |
|---|---|---|---|
| $C_4$ | 48 | 48.48 | 48.58 |
| $H_5$ | 5 | 5.05 | 5.15. |

Versucht man das Rhodanallyl durch Destillation weiter zu reinigen, so geht zunächst eine sehr geringe Menge eines bei ca. 82° siedenden Oels über, dann steigt das Thermometer rasch auf 150° und das bei dieser Temperatur übergehende, den weitaus grössten Theil der ganzen Flüssigkeitsmenge ausmachende Destillat hat den intentivem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch des Allylsenföls. Es bildete mit Ammoniak Thiosinamin in den bekannten, prismatischen bei 70° schmelzenden Krystallen, mit Anilin vereinigte es sich zu Allylphenylsulfoharnstoff, welcher in noch höherem Grade durch seine grosse Krystallisationstendenz ausgezeichnet ist; er schoss aus Alkohol in Tafeln an, welche bei 99—100° schmelzen.

Das ursprüngliche Produkt verhält sich indifferent gegen Anilin und Ammoniak. Es war also das Rhodanallyl durch blosses Erhitzen in das isomere Senföl übergegangen.

Dass wirklich Sulfocyanallyl vorlag, wird, abgesehen von den bisher angeführten Thatsachen, zur Evidenz bewiesen durch seine

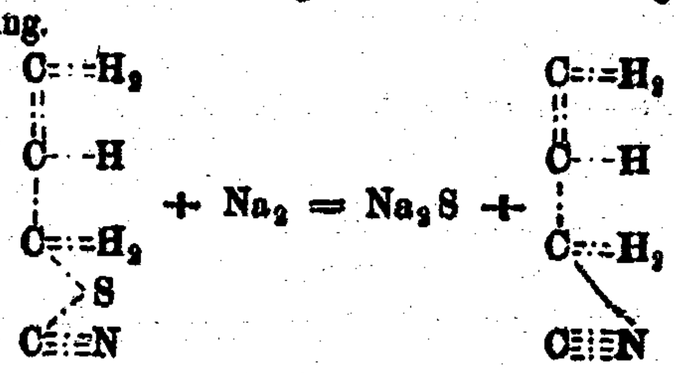
### Zersetzung durch Kaliumsulfhydrat.

Dieselbe erfolgt in demselben Sinne und ebenso rasch und leicht wie bei allen bekannten organischen Rhodanaten. Es bildet sich Rhodankalium und Allylmercaptan, welch letzteres mit Bleiacetatlösung den rein gelben, sich rasch schwärzenden Niederschlag von Bleiallylmercaptid hervorbrachte.

### Zersetzung durch Natriumamalgam.

Ganz eigenthümlich ist aber das Verhalten von Rhodanallyl gegen Natriumamalgam. Die grosse Tendenz der Allylgruppe, sich mit Stickstoff zu verbinden, welche sich in den angeführten, unerwarteten Bildungsweisen von Allylsenföl kennzeichnet, bedingt, dass durch das Natrium des Amalgams der Schwefel aus dem Rhodanat herausgenommen wird, worauf dann das Stickstoffatom des Cyanrestes die beiden durch den Austritt des Schwefels frei gewordenen Kohlenstoffvalenzen an sich bindet. (Wenn man nicht vorzieht, den Kohlenstoff im Cyanrest alsdann zweiwerthig wirkend anzunehmen.) Es entsteht

Isocyanallyl, welches sich sofort beim Zusammenbringen des Rhodanürs mit Natriumamalgam unter heftiger Reaction durch seinen betäubenden Geruch zu erkennen giebt. Der Umsetzung entspricht folgende Gleichung.



Auf Senföl wirkt Natriumamalgam, wenigstens unter denselben Bedingungen, nicht ein.

---

Ein vorläufiger, in der Aethylreihe angestellter Versuch, welcher günstig ausfiel, scheint zu beweisen, dass die Bildung von Rhodanaten durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Bleimercaptide, eine ganz allgemeine ist.

Ein ausführlicherer Bericht wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

Zürich (Universitätslaboratorium), d. 18. März 1875.

---

## 130. H. Hübner und H. Wiesinger: Ueber die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure.

(Eingegangen am 9. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach dem Zustand mehrerer Verbindungen in einer Lösung ist schon von Bergmann und Berthollet von sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus und seitdem sehr oft erörtert worden.

In der Auffassung dieser Frage stehen sich zwei Ansichten gegenüber, die man in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen kann.

Stillschweigend angenommen, oder doch für die meisten Fälle ausreichend erachtet, wird sehr allgemein die Ansicht, dass sich bei chemischen Hergängen stets die Bestandtheile, welche die stärksten Anziehungen zu einander haben, verbinden. Daher nach dieser Ansicht, eine starke Base und eine starke Säure im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte gemischt, sich vollständig und allein verbinden, mag noch eine schwächere Säure oder schwächere Base anwesend sein oder nicht. Diese Auffassung bedingt somit, dass eine Lösung einer schwachen Säure eine starke Säure, auch nicht zum kleinsten Theil, aus einer Salzlösung verdrängen kann.

Nach der zweiten Ansicht entstehen, wenn im einfachsten Fall drei Bestandtheile (z. B. zwei Säuren und eine Base) als Lösungen

gemischt werden, unter allen Umständen alle denkbaren Verbindungen der Bestandtheile in verschiedenem Verhältniss, wenn sich nicht einer der Bestandtheile als Gas oder feste Verbindung der Einwirkung der anderen Bestandtheile entzieht. Diese Ansicht scheint nur von wenigen Chemikern angenommen zu sein.

Fragt man, welche Entscheidung der Versuch zwischen diesen Ansichten getroffen hat, so kommt man zu dem Schluss, dass die vorliegenden Versuche noch kein endgültiges Urtheil zulassen. Die Untersuchung einer Lösung, ohne die angeführten Ausnahmefälle des fraglichen Gesetzes zu berühren, macht viele Schwierigkeiten.

Sieht man von unsicheren, vieldeutigen, gelegentlichen Beobachtungen und kleinen Versuchen ab, die für die Erörterung der Frage keine Bedeutung haben können und vermeidet man vorläufig auch die Wärmeverhältnisse bei chemischen Umsetzungen zur Entscheidung der Frage anzurufen, da die Wärme so vielseitig in ihren Leistungen ist, dass ihr Antheil an einem Hergang in allen seinen Richtungen sehr schwer festzustellen ist, so müssen, neben einigen beachtenswerthen gleichartigen Versuchen, hauptsächlich vier Versuchsreihen berücksichtigt werden.

Diese vier Versuchsreihen sind schon von A. Bettendorff (Zeitschrift f. Ch. 1866, 641) unserer Ansicht nach zutreffend erörtert worden. Bettendorff zeigt, dass unzweifelhaft die als Beweise für die zweite (Berthollet'sche) Ansicht angeführten Versuche von Graham (Ann. Ch. 121, 24) und die von Gerland (Pogg. Ann. 124, 179), aber auch die Versuche von v. Than (B. d. Akad. z. Wien 1865, 65) weder für die eine noch für die andere Anschauung beweisend sind. Bettendorff giebt dann eine kurze Versuchsreihe über das Verhalten des Lichts gegen gewisse Lösungen, aus welcher er die Gültigkeit der ersten (Bergmann'schen) Ansicht ableitet.

Diese, von Bettendorff ausgeführten Versuche schienen so überzeugend zu sein, dass man sich entschliessen musste, die erste Ansicht als die richtige oder doch wahrscheinlichste anzuerkennen.

Da nun diese wichtigen Versuche von Bettendorff nicht zahlreich und umfassend sind; so versuchten wir auf einem ganz anderen Weg eine Bestätigung zu geben. Wir benutzten dazu ein Verfahren, welches, wie wir später bemerkten, sehr ähnlich dem von Berthelot und Jungfleisch [Compt. rend. 69, 338 (1869)] angewandten ist, welches diese Forscher nicht zum gleichen Zweck, sondern zur Untersuchung der Theilung der Stoffe zwischen zwei Lösungsmittel gebrauchten. Einige auf unsere Frage hinzielende Versuche von Berthelot und L. de Saint Martin [Compt. rend. 69, 464 (1869)], die sich an die erstgenannten Versuche anschliessen, sind nur angedeutet und nicht zweckmässig geleitet, konnten daher keine Entscheidung geben. Alle frühere Versuchen haben feste Ausscheidungen nicht sicher genug ver-

mieden und geben daher keine zuverlässige Auskunft in Bezug auf die angeregte Frage.

Wir haben das Verfahren so eingerichtet, dass es zu genauen, quantitativen Bestimmungen benutzt werden kann.

Wir stellten uns zunächst die Frage, kann eine gelöste Säure eine stärkere aus einer Salzlösung austreiben, ohne dass sich aus der Lösung ein Bestandtheil ausscheidet? Die Versuche zur Beantwortung dieser Frage wurden in folgender Art angestellt.

Man wählte die Benzoësäure und die stärkere Nitrobenzoësäure, da sich diese Säuren, soweit als möglich, nur durch den Grad der Neigung, Metall gegen Wasserstoff einzutauschen, unterschieden; dieselben sind beide einbasisch und sehr gleichartig gebaut und leicht scharf von einander und von ihren Salzen zu trennen und sicher zu unterscheiden. Ferner sind beide Säuren genügend leicht in verschiedenen Lösungsmitteln löslich.

Die stärkere Säure, die Nitrobenzoësäure, wurde in ein sehr beständiges Salz übergeführt und jede Abscheidung irgend eines Bestandtheils der Lösung in festem Zustand während des Versuchs sehr sorgfältig vermieden.

Bringt man nitrobenzoësaures Barium und freie Benzoësäure mit sehr viel mehr Wasser, als zur Lösung nöthig ist, zusammen, erhitzt das Gemisch bis zur völligen Lösung des Salzes und der Säure auf etwa 80° C. und lässt dann erkalten bis auf 14—17°, so enthält die Lösung nicht mehr nitrobenzoësaures Barium und freie Benzoësäure allein, sondern es ist eine Umsetzung vor sich gegangen, daher man nun ein Gemisch von nitrobenzoësaurem Barium, freier Nitrobenzoësäure, Benzoësäure und höchst wahrscheinlich benzoësaurem Barium erhält. Wir haben auf folgende Art zunächst die frei gewordene Nitrobenzoësäure nachgewiesen. Mit Chloroform oder Benzol, welche beide freie Nitrobenzoësäure und Benzoësäure leicht lösen, wurde die Lösung und zwar nach einander mit vier reinen Mengen Chloroform oder Benzol gut in der Kälte durchgeschüttelt, die nicht wässrige Schicht jedesmal mit dem Heber, ohne von der wässrigen Salzlösung mit zu reissen, abgezogen, diese Lösung abdestillirt und die so erhaltene freie Säure einer näheren Prüfung unterzogen.

Bei dem ersten qualitativen Versuch, welcher angestellt wurde, erhielten wir auf die beschriebene Weise ein Säuregemisch vom Schmelzpunkt 125—131°. Die auf die gewöhnliche Art durch Glühen mit Natrium angestellte Prüfung auf Stickstoff in diesem Gemisch ergab einen reichlichen Niederschlag von Berliner Blau. Die Abscheidung von Nitrobenzoësäure war also nachgewiesen. Der Versuch wurde nun sorgfältiger wiederholt.

I. Das zu diesem Zweck verwendete nitrobenzoësaure Barium

wurde aus reiner Metanitrobenzoësäure (mit rauchender Salpetersäure und Benzoësäure bereitet) vom Schmelzpunkt 141° mit Barythydrat in wässriger Lösung dargestellt. Das erhaltene Salz wurde mehrmals umkrystallisirt, und zur Prüfung seiner Reinheit eine gewogene Menge desselben bei 180—200° entwässert und analysirt.

I. 0.756 Gr. wasserfreies Salz gaben mit Schwefelsäure abgedampft 0.373 Gr. $BaSO_4$ = 0.2197 Gr. Ba.

II. 0.9167 Gr. lufttrocknes Salz gaben bei 180°: 0.1218 Gr. $H_2O$ ab.

III. 0.6928 - - - - - 180°: 0.0919 Gr. $H_2O$ ab.

| | | Berechnet. | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(C_6H_4.NO_2.COO)_2$ | = 332 | — 70.79 pCt. | | | |
| Ba | = 137 | — 29.21 - | | 29.06 pCt. | |
| | 469 | — 100.0 | | | |
| $(C_6H_4.NO_2.COO)_2Ba$ | = 469 | — 86.7 - | | I. | II. |
| $4H_2O$ | = 72 | — 13.3 - | | 13,29 — | 13.27 pCt. |
| | 541 | — 100.0. | | | |

Ferner stellte man das sehr grosse, derbe, gelbe Tafeln bildende nitrobenzoësaure Natrium dar, das wiederholt umkrystallisirt, fast farblos wurde.

I) 1.1244 Gr. des lufttrocknen Natriumsalzes gaben bei 130°: 0.2498 Gr. $H_2O$.

II) 0.1982 Gr. des lufttrocknen Natriumsalzes gaben: 0.0580 Gr. $SO_4Na_2$ = 0,0198 Gr. Na.

| | | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| III) $C_6H_4.NO_2.COO.3H_2O$ | = 220 | — 90.54 | | |
| Na | = 23 | — 9.46 | | 9.48 |
| | 243 | — 100.0. | | |
| $C_6H_4.NO_2$ COO : Na | = 189 | — 77.78 | | |
| $3H_2O$ | = 54 | — 22.22 | | 22.216 |
| | 243 | — 100.0 | | |

Die aus diesen Salzen abgeschiedene Säure schmolz unmittelbar und nachdem sie 7mal aus Wasser umkrystallisirt worden war, immer genau bei 141 — 142°.

Zu den folgenden Versuchen wurde das entwässerte Bariumsalz angewendet; die Benzoësäure umkrystallisirt, bis sie genau bei 121° schmolz; das Chloroform durch Schütteln mit Wasser vom Alkohol befreit und dann, um ihm etwa beigemischte Salzsäure zu nehmen, mit Kali geschüttelt und getrocknet. Das benutzte Benzol siedete bei 182 — 184°.

Die Nitrobenzoësäure und die Benzoësäure sind, wie gesagt, in Benzol und Chloroform leicht löslich, vollständig unlöslich dagegen erwies sich das nitrobenzoësaure Barium in Benzol (und Chloroform). Um dies feststellen, wurde eine kleine Menge des

Salzes mit Benzol gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und das erhaltene Filtrat mit Wasser ausgeschüttelt. Dasselbe zeigte auf Zusatz von Schwefelsäure keine Spur von Trübung durch schwefelsaures Barium.

1. Versuch. 1.6592 Gr. wasserfreies nitrobenzoësaures Barium wurden mit 1.1815 Gr. Benzoësäure, also mit der Menge, die nöthig gewesen wäre, um das benzoësaure Bariumsalz mit dem Barium des angewendeten nitrobenzoësauren Bariums zu bilden, zusammen gebracht und in sehr viel heissem Wasser gelöst, und die Lösung bis auf 14 — 17° erkalten gelassen. Dann wurde die freie Säure, wie oben beschrieben ist, wiederholt vermittelst Chloroform ausgezogen, letzteres abdestillirt und aus dem Säuregemisch etwa 20 Stunden lang die Benzoësäure durch Wasserdampf von der Nitrobenzoësäure abgetrieben. Der in einer Platinschale nach dem Abdampfen des Wassers bleibende, unflüchtige Säurerückstand betrug 0.2341 Gr. fast reiner Nitrobenzoësäure gleich 19.81 pCt. der im Bariumsalz enthaltenen Säure. Nitrobenzoësaures Barium oder benzoësaures Barium war in dem Rückstande nicht enthalten, da die Lösung desselben auf Zusatz von Schwefelsäure vollständig klar blieb.

Zur schärferen Erkennung der erhaltenen Nitrobenzoësäure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Barium das Bariumsalz derselben gebildet. Die Säure aus dem Salz schmolz bei 141°.

2. Versuch. Derselbe lieferte für den ersten völlige Bestätigung seiner Richtigkeit. Derselbe verlief ganz in der oben erwähnten Weise, nur wurde diesmal anstatt des Chloroforms Benzol zum Ausschütteln angewendet.

2.2272 Gr. wasserfreies Salz wurden mit 1.1386 Gr. Benzoësäure behandelt. Man erhielt nach dem Ausschütteln der Säuren, Abdampfen des Benzols und der Vertreibung der Benzoësäure 0.261 Gr. Nitrobenzoësäure, die sich ebenfalls frei von nitrobenzoësaurem Barium erwies. Die 0.261 Gr. Nitrobenzoësäure entsprechen 16.456 pCt. der im Bariumsalz vorhandenen. Die abgeschiedene Nitrobenzoësäure wurde wieder in das Bariumsalz übergeführt und dies analysirt.

0.1493 Gr. nitrobenzoësaures Barium gaben 0.0640 Gr. $BaSO_4$ = 0.0377 Gr. Ba.

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $(C_6H_4.NO_2.COO)_2.4H_2O$ | = 404 | — 74.68 | |
| + Ba | = 137 | — 25.32 | 25.25 |
| | 541 | — 100.0. | |

Wir haben bisher die Nitrobenzoësäure und Benzoësäure nicht ganz vollständig aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelt, da man zur Entfernung der letzten Spuren von Säure sehr häufig mit Benzol ausschütteln muss. Chloroform scheint schneller zum Ziel zu führen.

3. Versuch. 1.8733 Gr. nitrobenzoësaures Barium und 6 Mol.

Benzoësäure (2.53466 Gr.) gaben, genau wie im 2. Versuch behandelt, sogar 0.4379 Gr. oder 37.86 pCt. der in dem Salz vorhandenen Nitrobenzoësäure.

4. Versuch. 1.7860 Gr. nitrobenzoësaures Barium und 0.8055 Gr. Benzoësäure in viel Wasser gelöst und bei etwa 14° gemischt und dann sogleich 10 mal mit Benzol ausgeschüttelt gaben 0.2258 Gr. Nitrobenzoësäure oder 20.75 pCt. der im Salz enthaltenen Nitrobenzoësäure.

Durch das häufige Ausziehen mit Benzol ist hier mehr Nitrobenzoësäure (20.75 pCt.) als im gleichartigen Versuch 2 (16.45 pCt.) gefunden worden, aber fast genau so viel war im Versuch 1 (19.81 pCt.), der mit Chloroform ausgeführt wurde, welches die Säuren leichter löst, gefunden worden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich zunächst mit Sicherheit die nach dem Angeführten überraschende Thatsache, dass eine schwache Säure eine stärkere in Lösungen zu einem Theil aus einem Salz austreiben kann, ein Ergebniss, das nach den Versuchen von Bettendorff nicht zu erwarten war. Zweitens erscheint es nach dem 3. Versuch sehr wahrscheinlich, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der vorhandenen schwächeren Säure abhängig ist.

Neue Versuche, die auch den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, müssen nun die vielen Fragen, die sich an diese Beobachtungen anknüpfen, beantworten. Mit der Ausführung derartiger Versuche sind wir bereits beschäftigt.

---

## 131. H. Hübner und C. Rudolph: Ueber Nitranilide und deren Verhalten gegen Wasserstoff.

(Eingegangen am 9. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist bisher nicht gelungen, die Base $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C\ CH_3$ Anhydroacetdiamidobenzol oder Aethenylphenylendiamin darzustellen. Hofmann und Hobrecker, die sich zuerst mit dieser Gattung von Verbindungen beschäftigten, konnten eine derartige Base vom Toluidin ableiten, nicht aber die oben angeführte Verbindung vom Anilin.

Der eine von uns hat gezeigt, dass diese Basen nur aus einer bestimmten Art von Diamidoverbindungen entstehen können.

Diese Verbindungen bilden sich nicht aus den gesäuerten, sogenannten Paradiamidoverbindungen (Paranitracetamid, Paranitrobenzamid und Wasserstoff), auch nicht aus den entsprechenden sogenannten Metadiamidoverbindungen (Metanitrobenzamid) wie dies Ch. A. Bell (d. Berichte VII, 497) nachgewiesen hat. Diese Verbindungen entstehen aber sogleich aus den gesäuerten, sogenannten Orthodiamido-

verbindungen z. B. dem Orthonitracetamid und Orthonitrobenzamid, sehr wahrscheinlich unter dem Einfluss jeder Wasserstoffquelle.

Der Grund, aus welchem früher das Orthonitracetamid selbst und daher auch die Base aus demselben nicht erhalten werden konnte, liegt wohl in der grossen Löslichkeit und vielleicht auch Zersetzlichkeit der Acetverbindung; wir konnten dieselbe nicht mit Sicherheit bei der Nitrirung des Acetanilids neben der Paraverbindung beobachten.

In neuerer Zeit hat Mac Hugh (d. Berichte VII, 1269) eine Base kurz berührt, die er aus sogenannten Metanitroverbindungen gebildet hat. Mac Hugh scheint bisher nur eine Bestimmung der Salzsäure in der Chlorwasserstoffverbindung dieser Base vorgenommen zu haben, aus der man noch nicht mit voller Sicherheit auf die Zusammensetzung der Verbindung schliessen kann. Sollte die Base ganz sauerstofffrei sein, so glauben wir, wird sie nicht der Reihe der hier besprochenen Anhydrobasen angehören, sie konnte ein metamidobenzylirtes Metadiamidobenzol sein: $C_6H_3.NH_2.H.NH(C_6H_3.NH_2.H.CH_2)$. Vorläufig sind wir aber mehr geneigt, die Mac Hugh'sche Verbindung für eine Azo- oder Hydrazoverbindung zu halten:

$$C_6H_3.N.H.NH(C_6H_3.N.H.CO)$$

oder

$$C_6H_3.NH.H.NH(C_6H_3.NH.H.CO).$$

Unserer Ansicht nach tritt bei der Bildung dieser einsäurigen Base eine andere Art der Umsetzung als bei der Bildung der Anhydrobasen auf. Bei der Bildung der Anhydrobasen konnte nie eine Diamidoverbindung als Zwischenstufe festgehalten werden, während bei der Bildung der Mac Hugh'schen Verbindung, wahrscheinlich bei zu langer Einwirkung von Wasserstoff, eine Diamidoverbindung leicht entsteht.

Zur Darstellung des Anhydracetdiamidobenzols verfuhren wir in folgender Art. Zuerst wurde Orthonitrobenzanilid dargestellt, dies durch Kochen mit Kali in das Orthonitranilin (Schmelzp. 67° C.) übergeführt, dasselbe Nitranilin (Schmelzp. 67° C.), das Walker und Zincke (d. Ber. V, 116) aus dem Orthobromnitrobenzol (Schmelzp. 37 — 38°) dargestellt haben. Dies Orthonitranilin wurde dann durch Kochen mit Chloracetyl in die Acetverbindung umgewandelt.

Das Orthonitracetanilid $C_6H_4NO_2.NH(COCH_3)$ bildet gelbliche Blätter oder platte Nadeln, die in Chloroform und wasserfreiem Alkohol zerfliesslich, in gewöhnlichem Alkohol und Wasser leicht löslich sind und bei 92 — 93° schmelzen.

Es sei hier bemerkt, dass das Orthonitrobenzanilid bei der Behandlung mit Kali theilweise in das Orthonitrophenol $C_6H_4.NO_2.OH$ (Schmelzp. 45°) übergeht

$$C_6H_4.NO_2.NH.(COC_6H_5)+KOH+KOH.$$

Hiermit ist erstens der Zusammenhang des Orthonitraniline mit dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol bestätigt und die von Fittig durchgeführte Ueberführung der beiden anderen Nitrophenole aus den anderen Nitranilinen ergänzt. Zweitens ist hierdurch festgestellt, dass diese Orthoamidoverbindungen dieselbe Leichtigkeit im Austausch ihrer Amidogruppe gegen eine Hydroxylgruppe zeigen können, die bei den entsprechenden Paraverbindungen von Paul Wagner (d. Ber. VII, 76) nachgewiesen worden ist.

Wird das Orthonitracetanilid mit Zinn und Eisessig behandelt, so entsteht kein Orthoamidoacetanilid, Orthacetdiamidobenzol, sondern sogleich:

Anhydracetdiamidobenzol $C_6H_4\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!>\!C.CH_3$. Diese Base bildet lange, glänzende Nadeln, die in Aether zerfliesslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170°.

1) Die Chlorwasserstoffverbindung

$$C_6H_4.NH.NC.CH_3.HCl$$

bildet in Wasser ungemein lösliche Nadeln und giebt mit Platinchlorid a) $(C_8H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$. Diese Verbindung bildet in Wasser schwerlösliche, orangefarbene Nadeln, die an der Luft sehr rasch verwittern.

2) Das schwefelsaure Salz $C_8H_8N_2.H_2SO_4$ bildet farblose, in Wasser zerfliessliche Nadeln.

3) Das salpetersaure Salz $C_8H_8N_2.HNO_3$ ist in Wasser weniger löslich als die vorher beschriebenen Salze und bildet derbe, glänzende Nadeln von schwach gelblicher Farbe.

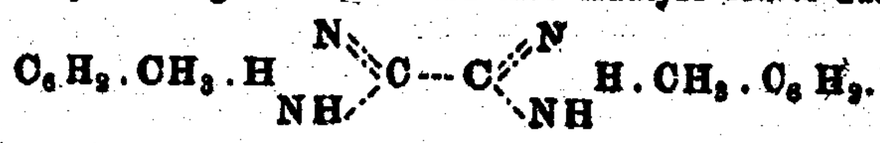
Löst man Oxanilid in Eisessig und fügt tropfenweise überschüssige rauchende Salpetersäure hinzu, so entsteht Dinitrooxanilid, das aus der Flüssigkeit in kleinen, farblosen Nadeln auskrystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 260° liegt. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert diese Verbindung Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146°. Die Verbindung ist

$$\begin{matrix}CO.NH(C_6H_2.NO_2.H_2)\\ \vdots\\ CO.NH(C_6H_2.NO_2.H_2)\end{matrix}$$

also:

Bei der Behandlung mit Wasserstoff giebt die Verbindung daher Diamidoverbindungen z. B. bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Doppelsalz $C_6H_4(NH_2)_2\,2HCl.2SnCl_2$, aus dem Paradiamidobenzol vom Schmelzpunkt 140° abgeschieden werden kann. Ob neben dem hier beschriebenen Dinitrooxanilid noch ein zweites, isomeres Dinitrooxanilid entsteht, wurde bisher nicht untersucht.

Oxparatoluid aus oxalsaurem Paratoluidin dargestellt, liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure Oxparadinitrotoluid, welches in Eisessig und Chloroform schwer lösliche, gelbe Krystalle bildet. Diese Verbindung giebt bei der Behandlung mit Wasserstoff eine Base, deren Salze nur sehr schwer zu krystallisiren scheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193° und ihre Analyse führte zur Formel:



$$C_6H_3.CH_3.H\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>C-C<\!\!\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}H.CH_3.C_6H_3.$$

Auch hier scheint also bei den Toluolverbindungen, wenn der Parapunkt besetzt ist, der Orthopunkt vertreten zu werden.

---

In der vorstehenden Abhandlung sind die viel benutzten Ausdrücke Ortho-, Meta-, Paraverbindung oft gebraucht, und in der üblichen Weise bezeichnet; der eine von uns (H.) muss daher ausdrücklich bemerken, dass diese Ausdrücke von ihm nicht in dem Sinn gebraucht werden, dass damit die Lage der Bestandtheile bezeichnet werden soll, sondern für ihn haben die Ausdrücke vorläufig nur folgende Bedeutung.

Betrachtet man zunächst bisubstituirte Benzole, so ist

1) Eine Orthoverbindung eine solche, in der erstens die Bestandtheile, die für Wasserstoff in ein Benzolmolekül eingetreten sind, leicht auf einander einwirken können und sich demnach leicht unter geeigneten Verhältnissen umwandeln. Ob die Nähe der Bestandtheile diese Eigenschaft bedingt, ist nicht bewiesen.

Zweitens können dieselben Orthoverbindungen durch Vertretung von zwei verschiedenen Benzolwasserstoffatomen gebildet werden, z. B. die Orthoamidobenzoësäuren aus den beiden Metabromorthonitrobenzoësäuren, die aus der einen Metabrombenzoësäure entstehen. Sehr viel weniger sicher kann man bis jetzt freilich nur die sogenannten Meta- und Paraverbindungen in folgender Art bezeichnen.

Metaverbindungen sind wahrscheinlich solche, die ebenfalls aus einem monosubstituirten Benzol durch Vertretung von einem oder einem zweiten gleichartigen anderen Benzolwasserstoffatom entstehen können; die beiden eingeführten Bestandtheile der Metaverbindungen wandeln sich aber nicht leicht gegenseitig um.

Paraverbindungen sind endlich solche, die nur durch Vertretung eines Punktes eines monosubstituirten Benzols entstehen können; sie erdulden auch nicht leicht Umwandlungen innerhalb des einen Benzolmoleküls. Die Glieder dieser Reihen können durch gewisse geeignete Umwandlungen in einander übergeführt werden.

Für die trisubstituirten Benzole können ähnliche Begriffsbestimmungen gegeben werden. Freilich auch diese Begriffsbestimmungen stossen auf Schwierigkeiten, die noch nicht gelöst sind; ich siehe aber

diese Art der Bezeichnungsweise der gebräuchlichen vor, da sie sich möglichst fern hält von jeder geometrischen Benzolformel und damit von jeder Annahme darüber, ob die Lage oder das Bindungsgesetz oder beide oder gar die Bewegung der Atome, die Ursachen der Isomerie der Benzolverbindungen sind. Trotzdem verkenne ich durchaus nicht den Werth solcher Beweisführungen für die Stellung der Benzolbestandtheile, wie sie in letzter Zeit in besonders vortrefflicher Art von Ladenburg und auch V. Meyer, Salkowsky u. A gegeben worden sind, die wichtige Eigenschaften des Benzols und seiner Abkömmlinge festgestellt haben.

---

Es scheint ferner, als wenn bei der Einführung von sauren Bestandtheilen in das Benzol, welches bereits eine positive Gruppe oder einen positiven Grundstoff für Wasserstoff enthält, vorherrschend in fast gleichen Mengen bisubstituirte Ortho- und Paraverbindungen entständen.

Dagegen geben saure Bestandtheile bei der Einwirkung auf Benzol, welches für Wasserstoff eine saure Gruppe oder einen sauren Grundstoff enthält, vorherrschend Metaverbindungen, aber oft neben Orthoverbindungen. Ist die einwirkende Verbindung sehr sauer ($NO_2 . OH$), so entstehen im letzten Fall auch wohl Meta-, Ortho- und Paraverbindungen.

Mit Hülfe der üblichen Anschauungen ist es leicht einzusehen, dass bei der Einführung von negativen Gruppen oder Grundstoffen in ein Benzol, welches für ein Wasserstoffatom eine positive oder, in einem zweiten Fall, eine negative Gruppe schon enthält, zuweilen dieselbe Art der Verbindung (z. B. eine Orthoverbindung) entsteht, da eine positive Gruppe einen negativen Stoff anzieht und ihn daher in den Wirkungskreis der Wasserstoffatome ihrer Umgebung bringen kann. Andererseits wird eine negative Gruppe oder ein negativer Grundstoff im Benzol den Wasserstoff seiner Umgebung abstossen und ihn daher besonders leicht vertretbar machen.

Will man die substituirten Benzole nach ihren sogenannten physikalischen Eigenschaften in Reihen bringen, so muss man, wie ich glaube, nur die Meta-, Para- oder Orthoverbindungen mit entschieden sauren oder die mit entschieden positiven oder die mit entschieden positiven und negativen Gruppen oder Grundstoffen u. s. w. zusammenstellen.

Bisher liegen noch zu wenig gut untersuchte Verbindungen vor, um solche Reihen bilden zu können.

Freilich werden die Regelmässigkeiten in diesen Reihen nie so gross sein, wie die der Reihen, deren Glieder stets um den gleichen und gleichgestellten Bestandtheil sich ändern.

Göttingen, den 8. April 1875.

---

## 132. Friedrich Beute: Ueber die Constitution des Tannen- und Pappelholzes.

(Eingegangen am 9 April; vorgetrag. in der Sitzung von Hrn. Tollens.)

Ueber die Constitution der Holzarten haben verschiedene Forscher geschrieben. Während einige derselben das Holz nur als ein mechanisches Gemenge verschiedener Bestandtheile ansehen, wie Payen[1]), Fremy und Terrail[2]), betrachtet J. Erdmann[3]) dasselbe als eine chemische Verbindung. Payen unterscheidet ein Primitivgewebe und eine die Zellen ausfüllende Substanz, die wirkliche Holzsubstanz. Fremy und Terreil unterscheiden mehrere nähere Pflanzenbestandtheile, nämlich die Cellose, die Cuticularschicht und verschiedene andere Verbindungen, welche sie vorläufig noch „incrustirende Substanz" nennen.

Erdmann sieht dagegen in dem Holze eine sehr complicirte Verbindung dreier Gruppen und zwar einer zuckerbildenden, einer aromatischen und einer Cellulosegruppe.

Stutzer hat kürzlich eine Arbeit veröffentlicht[4]), in welcher er im Gegensatz zu Erdmann zu dem Schlusse kommt, dass eine aromatische Gruppe in der Zellwand praeformirt nicht enthalten sei.

Bei diesen verschiedenen Ansichten über die Constitution des Holzes schien es mir von Interesse zu sein, die oben[3]) citirte Arbeit von J. Erdmann über die Zusammensetzung des Tannenholzes wieder aufzunehmen, da man gerade in Betreff dieser die entgegengesetztesten Ansichten aussprechen hört.

Zur Annahme der oben erwähnten Gruppen gelangte Erdmann dadurch, dass sich das gereinigte (siehe unten) Tannenholz mit Salzsäure in Traubenzucker und einen Rückstand spalten lässt, der beim Schmelzen mit Kalihydrat Brenzkatechinkörper, mithin der aromatischen Reihe angehörige Körper liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure aber Cellulose hinterlässt, welch letztere auf gleiche Weise mit Kalihydrat behandelt keine Brenzcatechinkörper mehr liefert. Mit Rücksicht auf dieses Verhalten glaubt Erdmann das gereinigte Tannenholz als chemische Verbindung ansehen zu dürfen, welche er „Glycolignose" nennt, und der er die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ giebt. Anderseits behauptet er, dass diese beim Behandeln mit einer Salzsäure von bestimmter Concentration sich quantitativ spalte in Traubenzucker und eine neue von ihm Lignose genannte Verbindung, welcher die Formel $C_{18}H_{26}O_{11}$ zukomme.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie XVI, 486.
[2]) Compt. rend. 1868 t. 66 p. 456.
[3]) Ann. Chem. Ph. V, Sppt. B. p. 228. (Siehe auch Ann. Ch. Ph. B. 138 p. 1. „Ueber die Concretionen in den Birnen.")
[4]) Ueber die Rohfaser der Gramineen. Inauguraldissert. 1875.

Ich habe nun nach Erdmann's Angabe die genannten Körper darzustellen gesucht und, zwar zunächst das gereinigte Tannenholz. Erdmann wählte zum Material bei seiner Untersuchung staubfreies, geraspeltes Tannenholz, während ich ausser diesem geschliffenes Tannenholz benutzte.

Das Reinigen des Tannenholzes geschieht durch Auskochen des geraspelten oder geschliffenen Holzes mit ganz verdünnter Essigsäure und nachfolgendes Ausziehen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether. Das trockene Produkt ist die sogenannte „Glycolignose". Erdmann hat diese der Elementaranalyse unterworfen und Zahlen erhalten, welche mit den seiner Theorie nach erforderlichen und den von mir erhaltenen ziemlich übereinstimmen.

| | Erdmann berechnete: | fand. | Ich fand: |
|---|---|---|---|
| C | 48.52 | 48.01 | 48.04 |
| H | 6.20 | 6.47 | 6.64 |
| O | 45.28 | 45.28 | 45.32. |

Eine gleiche Uebereinstimmung mit den von Erdmann erhaltenen Resultaten fand ich nicht in Betreff der aus „Glycolignose" resultirten „Lignosemenge." Ich arbeitete ganz nach Erdmann's Angabe, indem ich die Glycolignose mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure 1.12 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser) genau eine Viertelstunde lang unter Ersatz des verdunsteten Wassers kochte, hierauf mit Wasser, verdünnter, warmer Ammoniakflüssigkeit, wieder mit Wasser und schliesslich mit Alkohol nach einander auf einem Filter auswusch. Erdmann giebt in seiner Arbeit über die Concretionen in den Birnen, welche nach der obigen Methode gereinigt, die „Glycodrupose" bilden und mit Salzsäure Traubenzucker und Drupose liefern, an, man brauche bei dieser Operation kein Filter; allein ich fand stets, dass ohne ein solches ein Verlust an Substanz eintrat. Der Rückstand wurde dann bei 110° C. getrocknet und wog stets mehr als bei Erdmann's Versuchen. Erdmann fand durchschnittlich 60 bis 65 pCt. Rückstand, ich dagegen 70.025 pCt. im Durchschnitt, während die von ihm für die Spaltung des Tannenholzes aufgestellte Gleichung 56.33 pCt. „Lignose" fordert.

$$\underset{\text{Glycolignose.}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2H_2O = \underset{\text{Traubenzucker.}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lignose.}}{C_{18}H_{26}O_{11}}$$

Auch enthielt der Spaltungsrückstand etwas mehr Kohlenstoff, als die Formel verlangt, durchschnittlich 52.21 pCt., während die Theorie 51.67 pCt. erfordert.

Ausserdem müssten sich aber 43.51 pCt. Traubenzucker bilden, während ich durchschnittlich nur 25.01 pCt. erhielt. Erdmann hat keine quantitative Bestimmung des aus Tannenholz erhaltenen Traubenzuckers vorgenommen, vielleicht deshalb nicht, weil er bei der Spal-

tung der Birnenconcretionen mit Salzsäure zu keinem genügenden Resultat[1]) gekommen ist. Er hat „immer weniger gefunden, als die Theorie verlangt." Erdmann meint, dieses habe seinen Grund in der Bildung secundärer Produkte des Traubenzuckers; denn man bemerke „häufig, dass die Flüssigkeit während des Kochens durch braune Flocken getrübt wird"[2]).

Dieses Trübwerden stammt aber, wie ein Gegenversuch zeigte, nicht aus dem Traubenzucker, sondern aus dem Holze. Chemisch reiner Traubenzucker färbt sich bei viertelstündigem Kochen mit Salzsäure gelb, scheidet aber keine Flocken aus. In wie weit der Traubenzucker aber durch solches Kochen gleichwohl verändert wird, denke ich noch zu prüfen.

Erdmann giebt an, dass er durch Schmelzen sowohl des gereinigten Tannenholzes, als auch der sogenannten Lignose mit Kalihydrat, Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether dem Brenzcatechin nahestehende Körper, aus dem Tannenholz ausserdem Essigsäure und Bernsteinsäure erhalten habe.

Ich erhielt beim Schmelzen der sogenannten Lignose (2 Theile Kalihydrat in wenig Wasser gelöst und 1 Theil Lignose), ebenfalls brenzcatechinähnliche Körper, ausserdem aber Bernsteinsäure und, wie zu erwarten, Oxalsäure. Zu bemerken ist, dass die Ausbeute an Brenzkatechinkörpern eine ziemlich geringe und deshalb nur schwierig festzustellen war, ob dieselben Protocatechusäure enthalten. Nach den qualitativen Prüfungen ist die Gegenwart derselben zu folgern. Allein wegen der geringen Menge konnte keine genügende Reinigung vorgenommen werden und der Schmelzpunkt der Säure lag daher niedriger als bei der reinen Säure. Er wurde bei 168° C. gefunden, während die reine Säure bei 199° schmilzt. Durch weitere Versuche hoffe ich, die Identität dieses Körpers mit der Protocatechusäure sicher darthun zu können. Soviel dürfte indessen schon jetzt gewiss sein, dass sich der aromatischen Reihe angehörige Körper neben Traubenzucker und Cellulose ausser den genannten organischen Säuren aus dem Holze erhalten lassen.

Ob man aber trotzdem und trotz der durch die Elementaranalyse gefundenen auf die „Glycolignose" gut passenden Werthe das gereinigte Tannenholz als rein chemische Verbindung auffassen und mit einem chemischen Namen belegen darf, wage ich nicht zu entscheiden. Ist die „Glycolignose" wirklich eine constante chemische Verbindung, so muss die „Lignose", als chemische Verbindung gedacht, bei gleichbleibender Behandlung jener stets in gleichem Verhältniss aus derselben entstehen. Da nun statt dessen sehr wechselnde Zahlen

---

[1]) Ann. Chem. Ph. Bd. 138, p. 1 ff.
[2]) Ann. Chem. Ph. Bd. 138, p. 8.

erhalten wurden, so scheint mir daraus zu folgen, dass wenigstens eine der beiden Verbindungen nicht constant dieselbe ist, und zwar in erster Linie die „Glycolignose". — Resultirte die „Lignose" wirklich in dem von Erdmann geforderten Verhältniss aus dem Holze so sollte man erwarten, dass dieses wenigstens durch längere Einwirkung der Salzsäure auf das Holz erreicht würde. Aber selbst bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure von der qu. Stärke hat es mir nicht gelingen wollen, die von der Formel geforderte Ausbeute zu erlangen. Ich erhielt stets zuviel Rückstand. Es sind wohl, wenn man auch die 3 Gruppen, welche Zucker, aromatische Stoffe[1]) und Cellulose liefern, in der „Glycolignose" annehmen muss, diese in sehr wechselndem Verhältniss darin enthalten.

Erwähnen möchte ich noch, dass nach meinen Untersuchungen das nach Erdmann's Methode gereinigte Pappelholz genau dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tannenholz.

Allein auch aus diesem Holze erhielt ich bei der Spaltung mit Salzsäure nicht die erforderliche, sondern ebenfalls eine grössere Menge Rückstand als die Rechnung verlangt.

Ueber weitere Untersuchungen in dieser Beziehung gedenke ich nächstens zu berichten.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, Anfang April 1875.

---

## 133. J. W. Brühl: Die Constitution der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren. Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs und Phosphors.

(Eingegangen am 11. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verlaufe seiner klassischen Untersuchungen über Amine und Phosphine stellte Hr. Hofmann[2]) durch Vereinigung von $(C_2H_5)_3N$ resp. $(C_2H_5)_3P$ mit Chloressigäther zwei Körper dar, welche längere Zeit die einzigen Repräsentanten einer sehr merkwürdigen Klasse organischer Körper bildeten. Einige Jahre später entdeckten die HH. Liebreich und Scheibler gleichzeitig das Oxyneurin oder Betaïn, welches sich als identisch mit dem Vereinigungsprodukt von $(CH_3)_3N$ und Chloressigäther und demgemäss als Homologon der oben genannten Substanzen erwies[3]). Hr. Arth. Meyer bewerkstelligte die

---

[1]) Bemerkenswerth ist, dass Hoppe-Seyler aus Stoffen, welche gewiss keine aromatische Gruppe enthalten, wie Milchzucker, doch durch Behandeln mit Wasser bei 200° C. Brenzcatechin erhalten hat.

[2]) A. W. Hofmann. Proceedings of the Royal Soc. 1860—62. Vol. II. pag. 525.

[3]) O. Liebreich, diese Berichte II. 12 und 167, III. 161. C. Scheibler loc. cit. II. 292, III. 155.

Synthese des Betaïns der Phosphorreihe[1]) und endlich Hr. Griess vervollständigte diese Klasse durch seine schönen Entdeckungen der substituirten aromatischen Amidosäuren[2]).

Trotzdem bereits sieben dieser merkwürdigen Körper bekannt sind, ist die Constitution derselben bis dahin unerschlossen geblieben.

Ich bin schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Hofmann mit der Darstellung des trisubstituirten Alanins (aus α-Chlorpropionäther) beschäftigt gewesen und hoffe der Gesellschaft in Kurzem darüber Mittheilung machen zu können. Im Verlaufe jener Untersuchungen drängte sich mir die Frage nach der Constitution der Körper dieser Klasse auf und ich unternahm es daher zunächst dieselbe durch das Studium des Hofmann'schen triäthylirten Glycocolls aufzuklären — Ich habe die Ehre der Gesellschaft heute die Resultate dieser Untersuchung kurz mitzutheilen, die Details derselben werde ich in den Liebig'schen Annalen veröffentlichen.

Die Darstellung des Triäthylglycocolls geschah in etwas modificirter Weise. Das Vereinigungsprodukt von $(C_2H_5)_3N$ und Chloressigäther, mit $(C_2H_5)_3N.HCl$ verunreinigt, wurde von letzterem durch Kochen mit Barytlösung befreit, der Baryt dann wie üblich durch $H_2SO_4$, diese durch $PbCO_3$ entfernt. Das Endprodukt ist $[(C_2H_5)_3N + C_2H_2ClO_2.C_2H_5] - C_2H_4 = C_8H_{18}NO_2Cl$.

Der Körper $C_6H_{17}NO_2$, welchen Hofmann durch Einwirkung von Silberoxyd auf $C_2H_2Cl(C_2H_5)O_2.N(C_2H_5)_3$ erhielt, ist sowohl Base als Säure; er verbindet sich trotz seiner neutralen Reaction mit Säuren, durch längeres Kochen mit $Ba(OH)_2$ oder $PbCO_3$ auch mit den betreffenden Metallen, er liefert mit Leichtigkeit ein Doppelsalz mit $HgCl_2$, wie das Betaïn mit $ZnCl_2$ — kurz, sein Verhalten ist das eines echten Glycocolls.

Nach den heutigen Anschauungen wäre der Vorgang bei Einwirkung von $(C_2H_5)_3N$ auf $CH_2Cl-CO.OC_2H_5$ am einfachsten ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + N(C_2H_5)_3 = \begin{array}{l} CH_2 - - - N(C_2H_5)_3 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CO.OC_2H_5 \quad Cl. \end{array}$$

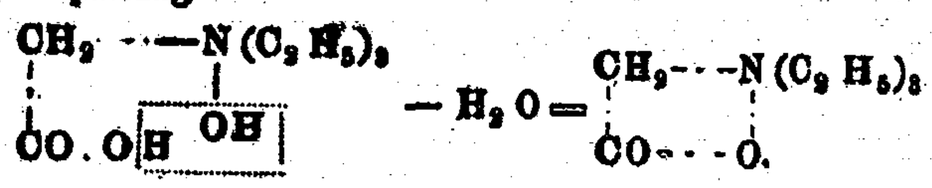
Nimmt man diese Formel als die richtige an, so ist der Vorgang bei Einwirkung von Silberoxyd

$$\begin{array}{l} CH_2 - - - - N(C_2H_5)_3 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CO.OC_2H_5 \quad Cl \end{array} + AgOH + HOH =$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 - - N(C_2H_5)_3 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CO.OH \quad OH \end{array} + AgCl + C_2H_5.OH.$$

[1]) Arth. H. Meyer loc. cit. IV. 734.
[2]) P. Griess loc. cit. VI. 585, VII. 39.

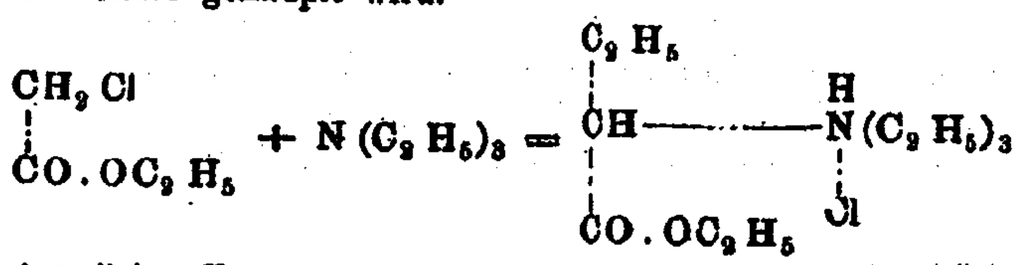
Hofmann vermuthet, dass im Entstehungszustande der freien Base sich $H_2O$ abspaltet. Er stützt seine Ansicht auf die Zusammensetzung des Jodids, welches die Formel $C_8H_{18}NO_2J.C_8H_{17}NO_2$ besitzt. Bei Annahme der obigen Structur entstünde demnach durch Wasserabspaltung



Es wäre dies, wie auf den ersten Blick ersichtlich, ein äusserst merkwürdiger Körper. Der Stickstoff befände sich hier in innigster fünffacher Bindung. Eine derartige Bindungsweise des Stickstoffs ist bis dahin unbekannt geblieben und schien von vorn herein nicht sehr wahrscheinlich, um so mehr, als für eine Abspaltung von Wasser bei Einwirkung von Silberoxyd kein rechter Grund einzusehen war. — Bekanntlich ist das Triäthyloxäthylammoniumhydroxyd beständig, warum sollte also ein Körper, welcher als directes Oxydationsprodukt aufzufassen wäre, dies nicht sein?

Die HH. Liebreich und Scheibler sagen indessen, dass sie sich durch die Elementaranalyse des freien Trimethylglycocolls überzeugt hätten, dass diesem Körper die Formel $C_5H_{11}NO_2$ und nicht $C_5H_{13}NO_3$ zukommt. Musste man daher die Richtigkeit dieser Formel und für das triäthylirte Glycocoll $C_8H_{17}NO_2$ annehmen, so blieb die Ursache der Wasserabspaltung bei Bildung von Körpern der angenommenen Structur unerklärt, namentlich da diese Abspaltung eine ganz eigenthümliche, bis dahin noch nicht beobachtete Verknüpfung des Stickstoffs bedingen würde, für deren Annahme noch keine andere Beweise vorlagen. — Es schienen mir diese Widersprüche nicht für die angeführte Constitution zu reden. —

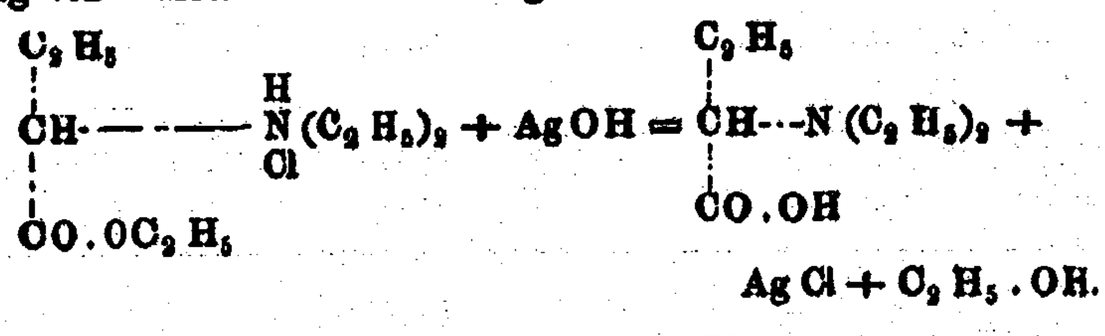
Unter den mannigfach hier möglichen Hypothesen däuchte mir eine die Lösung des Problems am einfachsten zu bewirken, nämlich die, dass die Amine bei ihrer Einwirkung auf Chloressigäther sich spalten, indem ein Alkyl sich vom Stickstoff trennt und an den Kohlenstoff der Säure geknüpft wird.



Aehnliche Umwandlungen sind von Hrn. Hofmann entdeckt

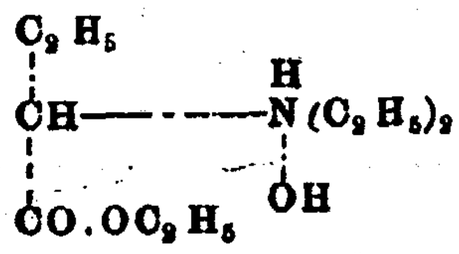
worden, so z. B. wurde durch Lösung des Methyls vom Stickstoff ein Methylanilin und Einfügung in den aromatischen Kern die Synthese des Toluidins bewerkstelligt[1]).

Durch die Annahme der Spaltung der tertiären Amine wurde die Einwirkung von Silberoxyd auf das Additionsprodukt von $(C_2H_5)_3N$ und Chloressigäther sofort verständlich, die Frage nach der Abspaltung von Wasser auf's einfachste gelöst.



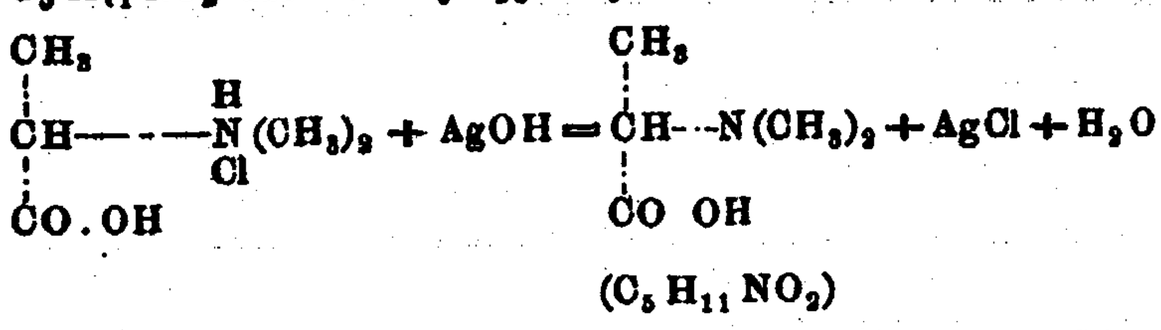
$$AgCl + C_2H_5.OH.$$

Bei einer solchen Reaction muss sich Wasser abspalten, denn eine Verbindung



ist nach heutigen Erfahrungen so unwahrscheinlich wie die Existenz von $(C_2H_5)_3N\cdots\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}$. Das im *statu nascendi* sich befindende HOH tauscht ein Wasserstoffatom gegen das ätherische $C_2H_5$ aus — es entsteht $C_2H_5.OH$.

Hiernach muss das triäthylirte Glycocoll die Formel $C_8H_{17}NO_2$ besitzen und kann nicht $C_8H_{19}NO_2$ sein, ebenso das Oxyneurin $C_5H_{11}NO_2$ und nicht $C_5H_{13}NO_2$

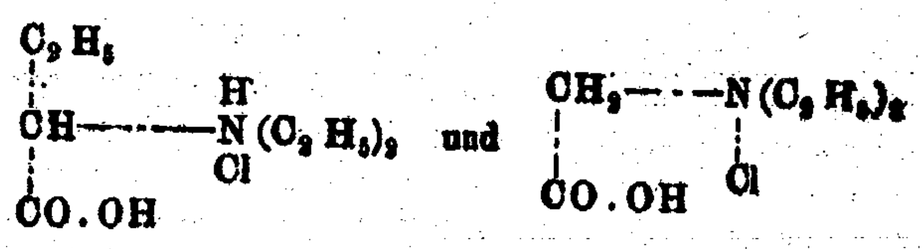


$$(C_5H_{11}NO_2)$$

ohne das es nöthig wäre, eine ganz analogielose Bindungsart des Stickstoffs in den freien Basen anzunehmen.

**Einwirkung starker Basen auf Triäthylamidoessigsäurechlorid.** Die beiden wahrscheinlichsten Constitutionsformeln dieses Körpers

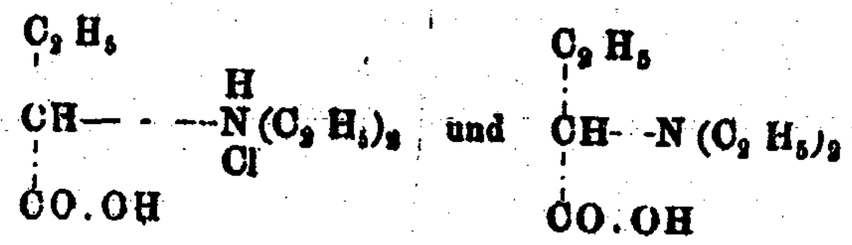
[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte V, 714 und 720.



unterscheiden sich wesentlich von einander dadurch, dass in der ersten der N an drei, in der zweiten an vier Kohlenstoffatome gebunden ist. Das Cl würde in einem Körper der erstern Structur eine Stelle einnehmen wie im $(C_2H_5)_3N.HCl$, in einem der andern wie im $(C_2H_5)_4N.Cl$. — Im einen Falle muss das Cl leicht durch Alkalien u. s. w., im anderen nur durch Silberoxyd zu eliminiren sein.

Eine Lösung von Triäthylglycocollchlorid in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol wurde in einem sehr dickwandigen Rohr tagelang einer Temperatur von 100—250° ausgesetzt, ohne dass es gelungen wäre, auf diese Weise das Cl als Salmiak zu entfernen. Die Substanz blieb völlig unangegriffen. — Zu gleichem Resultat führte die Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer oder von Natriumhydroxyd oder Bariumhydroxyd in wässriger Lösung. Nach stundenlangem Kochen wurde das Natrium durch Kohlensäure entfernt, das Barium durch Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol. In allen Fällen war die Chlorverbindung unzersetzt geblieben, durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ hatte sich eine nicht erhebliche Menge des Bariumsalzes des Glycocolls gebildet.

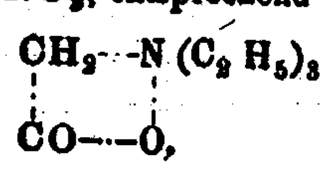
Es führen diese Versuche daher zu dem Ergebniss, dass das Chlor nicht in Form von HCl in dem Triäthylglycocollchlorid enthalten sein kann und die Formeln



sind daher als unrichtig zu bezeichen.

Zur Entscheidung der Frage, ob dem freien Triäthylglycocoll die Formel $C_8H_{17}NO_2$ oder $C_8H_{19}NO_3$ zukommt, kann mit Bestimmtheit nur die Elementaranalyse führen.

Die Substanz ist von ausserordentlicher Zerfliesslichkeit und es war daher von vorn herein nicht auf genaue Zahlen zu hoffen. — Ich erhielt jedoch aus 16 ausgeführten Bestimmungen Werthe, welche über die Formel $C_8H_{17}NO_2$, entsprechend der Constitution



keinen Zweifel lassen.

Wird eine Lösung des freien Triäthylglycocolls längere Zeit mit $Ba(OH)_2$ gekocht, so ist das Barium nicht mehr durch Kohlensäure entfernbar. Das eingedampfte Bariumsalz kann Stunden lang auf 250 bis 260° erhitzt werden, ohne dass eine erhebliche Zersetzung stattfände. — Zu ganz andern und höchst interessanten Resultaten führte die Einwirkung hoher Temperatur auf das Triäthylglycocoll selbst.

Bei 210° beginnt die Substanz zu sieden, bis 230° ist Alles überdestillirt. Das Destillat besteht aus einem farblosen, stark ammoniakalisch riechenden Oel, in der Retorte bleibt eine nicht grosse Menge Kohle zurück. — Behufs Trennung der Destillationsprodukte wird das Oel am besten in HCl aufgefangen, die salzsaure Lösung zuerst für sich und dann mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction des Destillats gekocht. Das hier übergehende Destillat besteht aus chemisch reinem Triäthylamin, welches sowohl durch Krystallform des Platinsalzes, als durch Analysen desselben als solches identificirt wurde. — Die Menge des $(C_2H_5)_3N$ richtet sich nach der angewandten Temperatur, sie ist um so geringer, je vorsichtiger die Destillationstemperatur des Triäthylglycocolls eingehalten wird. — Das vom $(C_2H_5)_3N$ befreite Produkt besteht aus einem Gemenge verschiedener Körper, deren wesentlichster unverändert destillirtes Triäthylglycocoll ist. Nachdem das Natrium durch Salzsäure und Alkohol entfernt war, wurde der alkoholische Auszug mit $PtCl_4$ versetzt, und das entstandene Doppelsalz durch Krystallisation von den geringen Mengen secundärer Produkte getrennt. Sowohl durch die Krystallform des Platinsalzes, als auch durch 5 Platin- und 2 Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurde die Identität dieses Körpers mit dem Triäthylglycocoll festgestellt. Bei 210—230° destillirt etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ der Base unverändert über.

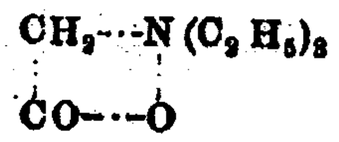
Die Ergebnisse der trockenen Destillation der Triäthylamidoessigsäure bestätigen einerseits durch das Auftreten von $(C_2H_5)_3N$, dass dieser Körper als Radical vorhanden sein muss und liefern daher einen weiteren, werthvollen Beleg für die Berechtigung der angenommenen Constitution

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdots N(C_2H_5)_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO \cdots O \end{array}$$

Andererseits scheint mir die Thatsache, dass dieser Körper zum grössten Theil unzersetzt destillirbar ist, von hoher, theoretischer Bedeutung zu sein.

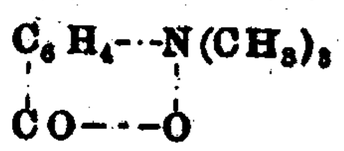
Die Ansicht von der sogenannten molekularen Anlagerung in den Ammoniumverbindungen stützt sich wesentlich auf die Thatsache, dass bis dahin kein solcher Körper unzersetzt destillirbar war. Durch den Beweis der Destillirbarkeit einer unzweifelhaft fünfwerthigen Stickstoffverbindung ist auch jene Stütze unhaltbar geworden. — Die Zer-

setzungstemperatur der Triäthylamidoessigsäure scheint einige Grade über der Destillationstemperatur zu liegen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei ganz constant gehaltener Temperatur der Körper



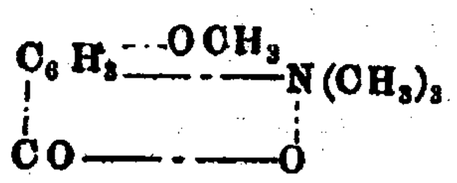
völlig unzersetzt destillirbar ist.

Sowohl durch Darstellungsweise als chemische Eigenschaften demselben auf das innigste verwandt ist die Triäthylphosphidoessigsäure, das Betaïn der Stickstoff- und der Phosphorreihe. Es ist daher wohl gerechtfertigt, diesen Körpern eine analoge Constitution zuzuschreiben. Ebenso gehören die aromatischen Amidosäuren des Hrn. Griess zu dieser Kategorie.



Trimethylbenzbetaïn.

und



Trimethylanisbetaïn.

Von ausserordentlichem Interesse ist ein ebenfalls in diese Klasse gehöriger, von Hrn. Griess in jüngster Zeit dargestellter Körper — die hexamethylirte Diamidobenzoësäure[1]). Der Entdecker schreibt derselben die Formel $C_7 H_2 (CH_3)_6 N_2 O_2$ zu, ausgehend von dem Gedanken, dass bei Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorid der Diamidobenzoësäure $C_7 H_4 (CH_3)_6 N_2 O_2 Cl_2$ sich $2H_2O$ abspalten, wie bei den Monamidosäuren $1H_2O$. Diese Anschauungsweise scheint mir nicht die richtige zu sein, es bildet sich auch hier nur $1H_2O$ und die freie Diamidosäure besitzt die Formel $C_7 H_4 N_2 O_2$.

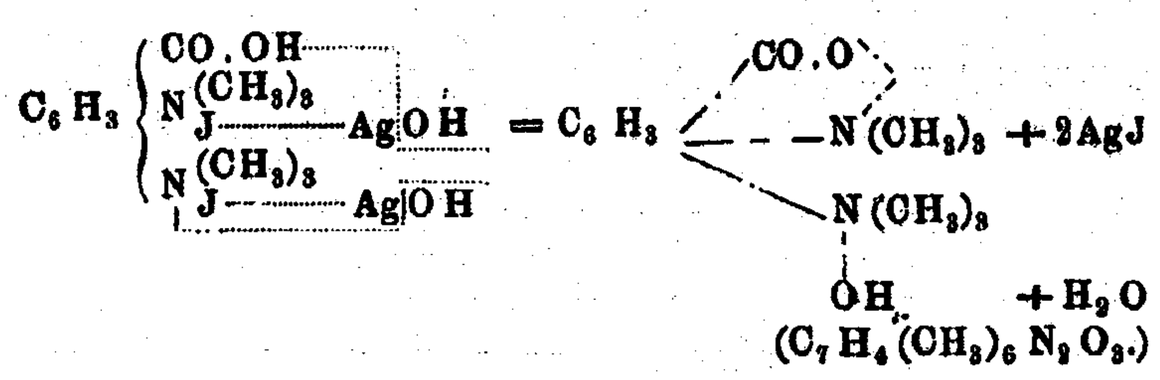
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure erhält man das Jodid der Hexamethyldiamidobenzoësäure. Der Vorgang lässt sich am einfachsten ausdrücken durch die Gleichung:

$$C_6 H_3 \begin{cases} CO.OH \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + 6 CH_3 J = C_6 H_3 \begin{cases} CO.OH \\ N(CH_3)_3 \\ J \\ N(CH_3)_3 \\ J \end{cases} + 4 HJ$$

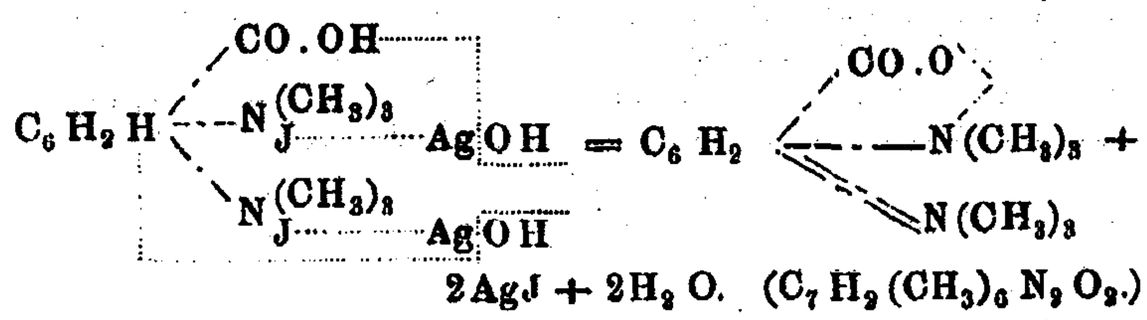
$$(= C_7 H_4 (CH_3)_6 N_2 O_2 J_2.)$$

Die Einwirkung von Silberoxyd auf diesen Körper ist folgende:

[1]) Diese Berichte VII, 89.

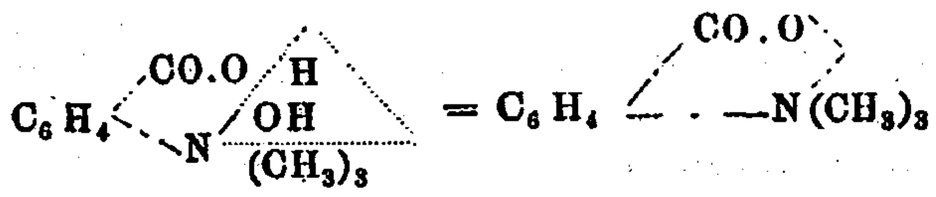


Wäre die Einwirkung derart wie dies Hr. Griess annimmt, so müsste ein Wasserstoffatom aus dem aromatischen Kern durch ein Hydroxyl herausgenommen und das eine Stickstoffatom daher mit allen 5 Valenzen an 5 Kohlenstoffatome gebunden werden:



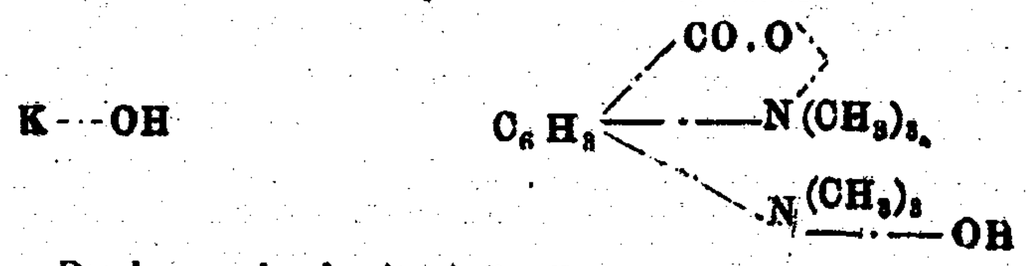
So interessant ein solcher einzig dastehender Körper sein würde, wird Hr. Griess doch mit mir darüber einverstanden sein, dass die Wahrscheinlichkeit einer Losreissung des Wasserstoffs vom aromatischen Kern durch ein Hydroxyl nach aller Analogie verschwindend klein ist.

Die Richtigkeit der von mir angenommenen Formel und Constitution wird ferner durch alle chemischen Eigenschaften dieses Körpers bestätigt. In seinen Verbindungen mit Halogenen sind dieselben nicht durch Alkalien, wohl aber durch Silberoxyd eliminirbar, sie sind daher hier gebunden wie in den $(C_2H_5)_4N$-Verbindungen. Die freie Base zeichnet sich durch äusserst starke, alkalische Reaction aus, und ist dadurch dem $(C_2H_5)_4N.OH$ an die Seite zu stellen. — Es zeigen die Monamidosäuren der fetten und aromatischen Reihe durchaus keine alkalische Reaction. Dies wird sofort verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass bei Bildung jener Basen die saure Gruppe CO.OH und die basische $N\begin{smallmatrix}(C_xH_y)_3\\OH\end{smallmatrix}$ sich unter Austritt von $1H_2O$ neutralisiren müssen.



In der Diamidosäure ist nur ein CO.OH vorhanden, daher wird die zweite basische Gruppe $N\begin{smallmatrix}(CH_3)_3\\OH\end{smallmatrix}$ nicht neutralisirt, das Produkt

muss eine starke Basis sein. Es ist diese von Herrn Griess entdeckte, höchst interessante Verbindung direct mit dem $(C_2H_5)_4N.OH$ oder mit KOH vergleichbar, deren chemische Eigenschaften sie im ausgesprochensten Maasse besitzt. Sie ist Kaliumhydroxyd, in welchem das K durch ein sehr complicirtes Amin ersetzt ist.




Durch vorstehend mitgetheilte Untersuchung scheint mir die Frage nach der Constitution der so merkwürdigen Klasse organischer Körper, der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren, zu einer unseren Kenntnissen entsprechend befriedigenden Lösung gebracht und dadurch neue Belege für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs und Phosphors gewonnen zu sein.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit der Darstellung neuer Repräsentanten dieser Klasse beschäftigt bin. Gemeinschaftlich mit Herrn Petrick habe ich das Studium der Einwirkung von Aminen auf β-Chlorpropionäther $CH_2Cl···CH_2···CO.OC_2H_5$ unternommen.

Aachen, im März 1875.

Laboratorium des Herrn Prof. Landolt.

---

## 134. Oskar Brenken: Ueber Chlorjod.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe mitgetheilt von Lothar Meyer.)

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

Zur Prüfung der Frage, ob das Jod mehr als drei Atome Chlor oder ausser diesen noch Sauerstoff zu binden vermöge, hat schon im vorigen Winter, 1873 auf 1874, Hr O. Brenken auf meine Anregung einige Versuche angestellt, die im vorigen Sommer von Hrn. P. Melikoff[1]) aus Tiflis durch eine Dampfdichtebestimmung vervollständigt wurden. Diese Versuche haben ein negatives Ergebniss geliefert, jedoch unsere bisherige Kenntniss des Jodtrichlorides in einigen Punkten ergänzt und berichtigt.

Darstellung von $JCl_3$. Man kann $JCl_3$ darstellen, indem man trockenes Chlor zu trockenem Jod leitet, wobei sich zunächst JCl, dann $JCl_3$ bildet. Indessen beeinträchtigen die festen Krusten des Trichlorides sehr bald die weitere Einwirkung des Chlores, indem

[1]) S. die folgende Mittheilung.

sie einen Theil des Monochlorides umschliessen und seine Verwandlung in Trichlorid verhindern. Das Produkt ist dann nicht gelb, sondern braun oder wenigstens bräunlich gefärbt. Um vollkommen reines Trichlorid zu erhalten, muss man reines Jod oder Monochlorid in einem nicht zu raschen Strome stets überschüssigen Chlores bei gelinder Wärme verflüchtigen. Das Trichlorid setzt sich dann als citronengelbes, krystallinisches Sublimat in den kälteren Theilen des Apparates ab. Braucht man nur wenig Trichlorid, so operirt man zweckmässig in weiten, von Strecke zu Strecke ausgezogenen Glasröhren, die man sofort abschmilzt. Man kann zuvor das überschüssige Chlor durch ganz trockene Luft oder Kohlensäure verdrängen; will man indessen das Präparat zur Demonstration aufbewahren, so ist es besser, das Chlor im Rohre zu lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen von Dreifachchlorjod leitet man mittelst weiter Röhren einen Strom von Chlor durch eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, in welche aus einer senkrecht in deren mittleren Hals eingesetzten kleinen Retorte Jod hineindestillirt wird. Man hat nur Acht zu geben, dass das Chlor stets im Ueberschuss bleibt. Der Hals der Retorte verstopft sich nicht, weder durch Jod, noch durch Trichlorid, da jenes durch Chlor, dieses durch Jod in leicht schmelzendes Monochlorid verwandelt wird. Nach Beendigung der Operation muss das fest an der Wandung haftende, in seiner Zähigkeit dem Salmiak vergleichbare Trichlorid mit einem starken Glas- oder Porcellanspatel losgestossen werden. Die so nicht erreichbaren, im oberen Theile der Flasche sitzenden Krusten erwärmt man vorsichtig von aussen, während der Chlorstrom fortdauert, sie fallen dann auf den Boden und nehmen dort das verlorene Chlor wieder auf. Das Präparat, das man so leicht in beliebiger Menge darstellen kann, wird in einer gut schliessenden, trockenen Stöpselflasche aufbewahrt.

Verhalten des Jodtrichlorides in der Wärme. Die Hand- und Lehrbücher geben auf Grund der bisherigen Beobachtungen an, das Dreifachchlorjod schmelze bei 25° C. unter Verlust von Chlor, das es in der Kälte wieder aufnehme[1]). Dies ist nur richtig, wenn die Schmelzung in Luft oder einem anderen indifferenten Gase vorgenommen wird. Es schmilzt aber dabei nicht das Trichlorid, sondern das aus ihm durch Dissociation entstandene Monochlorid. In einer Atmosphäre von Chlor schmilzt das Trichlorid nicht. Es dissociirt sich in derselben erst bei einer erheblich über 25° C. liegenden Temperatur, die um so höher ist, je grösser der Druck und die Dichte des Chlorgases sind. Unter dem Drucke einer Atmosphäre zerfällt das Trichlorid im Chlorgase erst bei 67° C. zu Monochlorid und

[1]) S. z. B. Gmelin-Kraut, Handb. I. 2. S. 417.

Chlor, die sich bei 60° wieder zu einem gelben Sublimat von Trichlorid vereinigen. In einer zugeschmolzenen, mit Chlor gefüllten Röhre trat der Zerfall auch bei 86° C. noch nicht ein.

Dieses eigenthümliche Verhalten lässt sich leicht durch einen einfachen Vorlesungsversuch zur Anschauung bringen. Man befestigt zu diesem Zwecke zwei ziemlich starkwandige, 15 bis 20 Mm. weite und etwa 100 bis 150 Mm. lange Glasröhren, welche man in der oben angegebenen Weise im Inneren mit einem Sublimat von Trichlorid überzogen und, ohne das überschüssige Chlor zu verdrängen, sorgfältig zugeschmolzen hat, an einem passenden Halter, mit welchem man sie in ein grosses Becherglas voll Wasser bis an die Spitzen einsenken kann. Man muss dabei Acht geben, dass die Röhren durch die Befestigung nicht ungleichförmig gedrückt werden, weil sie sonst durch die beim Erwärmen eintretende Spannung zerschmettert werden könnten. Erwärmt man nun das Wasser bis auf etwa 70 bis 80°, so bleibt der Inhalt beider Röhren gelb. Erhitzt man aber die ausgezogene Spitze des einen Rohres mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so wird sie mit grosser Gewalt aufgeblasen, es entweicht Chlor, während an den Wänden des Rohres braunrothes Einfachchlorjod in Tropfen herabrinnt. Enthält das andere Rohr nicht zuviel Trichlorid, so kann man ohne grosse Gefahr durch weitere Steigerung der Temperatur auch dieses dissociiren. Schmilzt man das geöffnete Rohr sogleich wieder zu und lässt beide erkalten, so erhält das nicht geöffnete sofort wieder seinen gelben Beschlag von Trichlorid; in dem geöffneten bleibt das entstandene Monochlorid noch einige Zeit flüssig, erstarrt dann aber bald zu glänzenden, dunkelrothen, fast schwarzen, prismatischen Krystallen, deren manchmal ein einziger fast die ganze Länge des Rohres durchsetzt. Daneben bleibt stets ein kleiner Rest von Trichlorid. Es scheint, dass dessen Gegenwart die Krystallisation des Monochlorides einleitet oder begünstigt; denn für sich allein bleibt letzteres bekanntlich oft Monate und Jahre lang flüssig. Möglich auch, dass der flüssige Zustand durch einen kleinen Ueberschuss von Jod veranlasst wird.

Versuche zur Darstellung einer höheren Chlorstufe des Jodes gaben nur negative Ergebnisse. Da früher von Kämmerer[1]) ein Jodtetrachlorid beschrieben und analysirt, und von Gore[2]) neuerdings angegeben worden, dass ein Jodpentafluorid existire, so erschien es nicht ganz überflüssig, nochmals die Darstellung einer höheren Chlorstufe des Jodes zu versuchen, obschon dieselbe Liebig[3])

---

[1]) Journal f. pr. Chemie 1861, Bd. 83, S. 83. Einer freundlichen Mittheilung des Hrn. K. zufolge, ist es ihm nachträglich zweifelhaft geworden, ob die in der Analyse fehlenden $4\frac{1}{2}$ pCt. wirklich nur anhängendes Wasser gewesen seien.

[2]) Chem. News 24, S. 291.

[3]) Gmelin-Kraut, Handb. I 2, S. 419.

nicht gelungen war. Es wurde daher über Dreifachchlorjod, das sich in passend gestalteten Glasröhren befand, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz anhaltend Chlor geleitet, jedoch keine Aenderung im Aussehen der Verbindung dabei beobachtet. Da die Substanz fest blieb, so liess sich hier die Methode nicht anwenden, nach welcher A. Michaelis und O. Schifferdecker[1]) Proben zur Analyse von $SCl_4$ unmittelbar dem mit überschüssigen Chlorgase gefüllten Apparate entnahmen; es musste vielmehr das Chlor erst durch ein indifferentes Gas, trockene Kohlensäure, verdrängt werden. Auch dabei liess sich an dem Chlorjod keinerlei Aenderung wahrnehmen. War das Chlor vollständig verdrängt worden, so gab die Analyse des gesammten Röhreninhaltes die Zusammensetzung des Trichlorides. Nur wenn die Kohlensäure nicht lange genug durchgeleitet worden, wurde ein kleiner Ueberschuss von Chlor gefunden. Diese Versuche bestätigen also die alte Erfahrung, dass trockenes Jod nicht mehr als drei Atome Chlor bindet.

Versuche zur Darstellung eines Jodacichlorids lieferten ebenfalls nur negative Ergebnisse.

Jodtrichlorid wirkt auf Jodsäure oder deren Anhydrid nicht ein, lässt sich vielmehr unverändert von denselben absublimiren. Phosphorpentachlorid wirkt dagegen heftig auf das Anhydrid der Jodsäure ein, entzieht ihm aber allen Sauerstoff, so dass $JCl^3$ entsteht. Quecksilberoxyd wirkt in gelinder Wärme auf Jodtrichlorid langsam ein unter Bildung von Quecksilberchlorid und Jodid. Im zugeschmolzenen Rohre entsteht dabei Druck. Das aus dem geöffneten Rohre entweichende Gas wurde nicht näher untersucht. Es enthielt Chlor und ohne Zweifel wohl auch Sauerstoff, vielleicht auch etwas Unterchlorigsäureanhydrid. Von der Bildung eines Acichlorides war nichts zu bemerken.

Eine weitere Ausdehnung dieser Versuche wurde durch Hrn. Brenken's veränderte Lebensstellung verhindert.

Karlsruhe, 27. März 1875.

---

## 135. Peter Melikoff: Ueber die Dichte des aus Dreifachchlorjod entstehenden Dampfes.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass das Jodtrichlorid in einer Atmosphäre von Chlorgas eine ziemlich grosse Beständigkeit besitzt, liess es möglich erscheinen, dass sich

[1]) Diese Berichte VI, S. 994.

dasselbe auch unzersetzt verflüchtigen werde, etwa so wie nach Würtz[1]) das Phosphorpentachlorid sich im Dampfe des Trichlorides verflüchtigt. Die zur Lösung dieser Frage erforderliche Dampfdichtebestimmung wurde im vorigen Sommer von Hrn. Peter Melikoff aus Tiflis im hiesigen Laboratorium in folgender Weise ausgeführt.

Ein Glaskolben der gewöhnlichen zu Dampfdichtebestimmungen nach Dumas benutzten Form wurde in der Mitte des Halses etwas ausgezogen und mit einem passenden gläsernen Aufsatze versehen, aus welchem durch ein seitlich angeschmolzenes, ziemlich weites Rohr die abziehenden Dämpfe in eine geeignete Vorlage und erst aus dieser ins Freie gelangen konnten. Das obere Ende des Aufsatzes war zu gleicher Weite wie der Kolbenhals ausgezogen, so dass durch beide hindurch ein langes, enges, für die Zuleitung des Chlores bestimmtes Rohr sich bis auf den Grund des Kolbens führen liess. Diese verschiedenen Theile des Apparates wurden durch übergestreifte Gummiröhren mit einander verbunden, jedoch so, dass das Gummi nirgends der Einwirkung der durchziehenden Dämpfe ausgesetzt war.

Nachdem der Kolben mit trockener Luft gefüllt gewogen worden, wurde in denselben eine unbestimmte Menge reinen, trocknen Jodes gebracht, der Kolben mit dem Aufsatze versehen, in ein mit warmen Wasser gefülltes grosses Becherglas bis an die verengte Stelle des Halses eingesenkt und in demselben sicher befestigt. Alsdann wurde ein langsamer Strom trockenen Chlores eingeleitet und die Temperatur des Wassers allmählich auf etwas über 70° C. gesteigert, um die Bildung von festem Trichlorid zu verhindern. Nachdem der letzte Tropfen des anfangs gebildeten Monochlorides verschwunden war, wurde das Zuleitungsrohr langsam emporgezogen und der Kolben an der verengten Stelle zugeschmolzen. Während dieser Operationen blieb die Temperatur fortwährend in sehr langsamem Steigen.

Die Bestimmung ergab folgende Werthe:

| | |
|---|---|
| Rauminhalt des Kolbens . . . . . | 367 CC. |
| Gewicht desselben mit trockener Luft bei 24° C. und 0.$^{m}$756 Bar. . . . . | 126.467 Grm. |
| Gewicht der in demselben enthaltenen Luft . . . | 0.434 |
| Gewicht des bei 77° C. und 0.$^{m}$756 Bar. zugeschmolzenen Kolbens . . . . . | 129.176 Grm. |
| Uebergewicht desselben . . . . . | 0.709 |
| Rückständige Luft, feucht gemessen bei 18° C. und 0.$^{m}$755 Bar. . . . . | 11 CC. |
| Gewicht derselben . . . . . | 0.013 Grm. |
| Gewicht des im Kolben enthaltenen Chlor und Jod = 0.709 + 0.434 — 0.130 = . . . . . | 1.130 |

[1]) Compt. rend. 1873, 76, 601.

Um nun das Verhältniss von Chlor und Jod im Inhalte des Kolbens zu erhalten, wurde derselbe unter destillirtem Wasser geöffnet, wobei die oben angegebenen 11 CC. Luft zurückblieben. Die entstandene Lösung wurde in einem Kolben mit Glasstöpsel zu einem Liter verdünnt. Diese Lösung färbte Schwefelkohlenstoff nicht, enthielt also mehr als 5 Atome Chlor auf 1 Atom Jod. Um letzteres Verhältniss herzustellen, was an der beginnenden Färbung des Schwefelkohlenstoffes erkannt wurde, mussten zu 100 CC. der Lösung 16 CC. einer Lösung von 1.256 Grm. Jodkalium im Liter oder 0.0201 Grm. Jodkalium zugefügt werden. Nachdem dies ermittelt worden, wurde der Gehalt an Chlor und Jod in bekannter Weise durch Titrirung mit einer Lösung von arseniger Säure ermittelt, welche $\frac{1}{10}$ $As_2O_3$ im Liter enthielt, von welcher also 1 CC. 0.1 Aequivalent Chlor in Milligrammen anzeigte. Es wurden 25.6 CC. dieser Lösung bis zur Entfärbung verbraucht, entsprechend 2.56 Aequivalenten Chlor und Jod in Milligrammen. Hieraus folgt, für K = 39.04, Cl = 35.37 und J = 126.53, dass vor dem Zusatze des Jodkaliums in 100 CC. der Lösung vorhanden waren in Grammen:

$$0.00256 \,.\, \frac{J}{6} - 0.0201 \,.\, \frac{J}{K + J} = 0.0003054 \,.\, J = 0.0386 \text{ Grm. Jod,}$$

$$0.00256 \,.\, \frac{5 \,.\, Cl}{6} + 0.0201 \,.\, \frac{Cl}{K + J} = 0.0022546 \,.\, Cl = 0.0798 \text{ Grm. Chlor.}$$

Der Gesammtinhalt des Kolbens betrug darnach:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jod . . . | 0.386 Grm. | oder | 32.6 pCt. |
| Chlor . . . | 0.798 „ | „ | 67.4 „ |
| zusammen | 1.184 Grm. | oder | 100.0. |

Das hier gefundene, absolute Gewicht von Chlor und Jod ist etwas grösser als das durch unmittelbare Wägung gefundene. Der Fehler wurde leider erst bemerkt, als es für eine Controlanalyse zu spät war. Offenbar verdient die durch einfache Wägung erhaltene Zahl den Vorzug. Berechnen wir für diese nach dem gefundenen Procentsatze die Quantität Chlor und Jod, so ergiebt sich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jod . . . | 0.369 Grm. | oder | 32.6 pCt. |
| Chlor . . . | 0.761 „ | „ | 67.4 „ |
| zusammen | 1.130 Grm. | oder | 100.0. |

Die Lösung der Frage, ob der Dampf J Cl oder $J Cl_3$ oder beide enthalten habe, gestaltet sich sehr einfach, wenn man erwägt, dass 2 J Cl denselben Raum im Dampfzustande erfüllen wie $J_2 + Cl_2$, dass also ein Gemisch aus Einfach-Chlorjod und Chlor dasselbe Volum einnimmt, als ob es aus Joddampf und Chlor bestände. Berechnen wir nun, welchen Raum die angegebenen Quantitäten Chlor, von der Dichte 2.45, und Joddampf, von der Dichte 8.72, bei 77° C. und 0m.756 erfüllen würden, und rechnen wir die zurückgebliebene Luft

hinzu, so haben wir, wenn $\alpha$ den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet:

$$\frac{761 . (1 + 77 . \alpha) . 0.760}{1.293 . 2.45 . 0.756} = 310 \text{ CC. Chlor,}$$

$$\frac{369 . (1 + 77 . \alpha) . 0.760}{1.293 . 8.72 . 0756} = 42 \text{ CC. Jod,}$$

$$\frac{11 . (1 + 77 . \alpha) . 0.740}{(1 + 18 . \alpha) 0.756} = 13 \text{ CC. Luft,}$$

zusammen 365 CC,

oder aber . . . . . 268 CC. $Cl_2$,
84 CC. J Cl,
13 CC. Luft,

zusammen 365 CC.,

während der Kolben 367 CC. fasste.

Es folgt hieraus, dass der Dampf des Jodtrichlorides schon bei 77°C. und dem Drucke einer Atmosphäre auch bei Ueberschuss von Chlor vollständig zu Monochlorid und Chlor zerfällt. Es bleibt zu untersuchen, ob derselbe vielleicht bei einem Ueberschusse von Monochlorid beständiger ist.

Karlsruhe, im April 1875.

---

## 136. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

### Sechste bis neunte Mittheilung.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### 1) Ueber substituirte Phenylphosphine von J. Ananoff.

Nach der Darstellung des Phenylphosphins lag es nahe, Versuche anzustellen, um die Methyl- und Aethylderivate desselben zu erhalten, zumal sich diese ganz einfach und glatt aus Phosphenylchlorid und Zinkäthyl oder Zinkmethyl bilden konnten. Es ist uns in der That gelungen, auf diese Weise das Diäthyl- und Dimethylphenylphosphin darzustellen, Verbindungen, welche sich durch ihr von anderen Phosphinen theilweise sehr abweichendes Verhalten auszeichnen.

Diäthylphenylphosphin

$$\begin{array}{c} C_6 H_5 \\ P\, C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{array}$$

Zu einem Molekül stark mit Benzol verdünnten und mit Eis abgekühlten Zinkäthyls liessen wir in einer Kohlensäureatmosphäre langsam ein Molekül ebenfalls mit Benzol verdünntes Phosphenylchlorid hinzutropfen. Die Einwirkung vollzieht sich so ganz ruhig und glatt;

es haben sich schliesslich in dem Kolben zwei Schichten gebildet, eine obere wesentlich aus Benzol und eine untere aus der Chlorzink-Doppelverbindung der entstandenen Base bestehend. Letztere blieb als dicke, zähe Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte, nach dem Abdestilliren des Benzols aus dem Wasserbade zurück. Dieselbe wurde dann unter fortwährender Abkühlung mit Natronlauge zersetzt, dann noch Stücke von festem Kalihydrat bis zur fast vollständigen Lösung des ausgeschiedenen Zinkhydroxyds hinzugefügt und dann die oben schwimmende Base mittelst eines Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Durch Trocknen mit Kalihydrat, Rectification, nochmaliges Trocknen mit Kali und abermalige Rectification wurde die Base dann leicht in reinem Zustande erhalten Die Analyse ergab:

| | Gefunden. | Berechnet auf $PC_6H_5(C_2H_5)_2$. |
|---|---|---|
| C | 72.33 | 72.29 |
| H | 9.17 | 9.04 |
| P | — | 18.67 |
| | | 100.00. |

Das Diäthylphenylphosphin ist eine bei 220°, corrigirt bei 221.9° siedende, farblose Flüssigkeit von sehr durchdringendem und anhaftendem Geruch. Derselbe ist von dem des Phenylphosphins verschieden und auch nicht ganz so durchdringend wie dieser. Spec. Gew. bei 13° 0.9571. Die Base ist bei gewöhnlicher Temperatur in einer Luft- oder Sauerstoffatmosphäre nicht sehr oxydirbar; im Sauerstoffgas erwärmt, verbrennt sie unter Verpuffung und Kohleabscheidung vollständig. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor zusammen gebracht, entzündet sie sich sofort, bei Abkühlung und Anwendung von mit Luft verdünntem Chlor verbindet sie sich dagegen mit diesem zu dem normalen Chlorid. Mit Schwefel entsteht, wenn man diesen gepulvert und in einiger Menge zu der Base hinzubringt, ebenfalls lebhafte Feuererscheinung unter Bildung des entsprechenden Sulfids. Das Diäthylphenylphosphin ist basisch; es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure auf, es lassen sich aber auf diese Weise keine krystallisirbaren Salze erhalten. Höchst merkwürdig ist das Verhalten zu trockener Salzsäure. Lässt man diese langsam zu abgekühltem Diäthylphenylphosphin hinzutreten, so bilden sich sofort unter Wärmeentwickelung weisse Nebel, und es entsteht bald eine weisse, feste, krystallinische Masse. Diese nimmt aber noch immer Salzsäure unter fortdauernder Wärmeentwickelung auf und verwandelt sich schliesslich in eine dicke, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche ihrerseits noch Salzsäure aufnimmt, jedoch nur absorbirt. Diese Flüssigkeit löst sich in kaltem Wasser opalisirend, in warmen Wasser klar auf. Ueber Kalk unter einer Glocke

verliert sie fortdauernd Salzsäure. Es ist aus diesem Grunde schwer, sie vollständig rein zu erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden. 1. | 2. | 3. | Berechnet auf $PC_6H_5(C_2H_5)_2$ 2 HCl. |
|---|---|---|---|---|
| Cl | 27.7 | 28.4 | 30.6 | 29.7. |

No. 1. hatte längere Zeit über Kalk gestanden, No. 2. kurze Zeit und No. 3. rauchte schwach an der Luft und roch nach Salzsäure.

Aus diesen Zahlen geht unwidersprechlich hervor, dass das Diäthylphenylphosphin zwei Moleküle Salzsäure aufzunehmen im Stande ist. Um übrigens mit Evidenz zu zeigen, dass die gebildete Flüssigkeit wirklich nur ein Additionsprodukt sei, wurde eine gewogene Menge der Base in die flüssige Salzsäureverbindung übergeführt und diese dann mit Natronlauge zersetzt. Es schied sich die entsprechende Menge der unveränderten Base wieder ab.

Zur Feststellung der Natur der zuerst entstandenen, festen Verbindung liessen wir zu 1.1 Gr. Base so lange Salzsäure hinzutreten, bis die feste Verbindung gebildet war. Die Base hatte dann um 0.25 Gr. zugenommen, während die Formel $PC_6H_5(C_2H_5)_2HCl$. 0.242 Gr. Salzsäure verlangt. Daraus geht hervor, dass das Diäthylphenylphosphin mit Salzsäure zwei Verbindungen bildet, das Diäthylphenylphosphinmonochlorhydrat und das Diäthylphenylphosphindichlorhydrat.

Unterwirft man letzteres der Destillation, so zerfällt es in Salzsäure und freies Diäthylphenylphosphin, welche sich im Kühler theilweise zu festem Monochlorhydrat vereinigen. Das Monochlorhydrat zerfliesst an der Luft unter Verbreitung des Geruches der freien Base, in absolutem Aether ist es unlöslich und lässt sich unter demselben unverändert aufbewahren. Gegen Wasser verhält es sich wie das Dichlorhydrat. Setzt man zu der erhaltenen Lösung oder auch zur Lösung der freien Base in concentrirter Salzsäure Platinchlorid, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag des betreffenden Doppelsalzes: $(PC_6H_5(C_2H_5)_2HCl)_2PtCl_4$, Diäthylphenylphosphoniumplatinchlorid.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Pt | 26.24 | 26.51. |

Es ist in Wasser und Alkohol nur sehr schwer löslich. Es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers zu einer harzartigen Masse, welche erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt.

### Diäthylphenylphosphinchlorid
### $PC_6H_5(C_2H_5)_2Cl_2$.

Mit Luft verdünntes Chlor wird von abgekühltem Diäthylphenylphosphin begierig absorbirt, indem die Base allmählich zu einer zähen,

harzartigen Masse erstarrt, welche aber bei weiterem Einleiten von Chlor wieder flüssig wird. Das erhaltene Produkt wurde durch Einleiten von Kohlensäure von absorbirtem Chlor befreit und analysirt:

| | Gefunden. | Berechnet auf $PC_6H_5(C_2H_5)_2Cl_2$ |
|---|---|---|
| Cl | 29.55 | 29.96. |

Das Diäthylphenylphosphinbichlorid ist eine dicke, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruch und raucht nur schwach an der Luft. In Wasser löst es sich unter Erwärmung zu einer opalisirenden Flüssigkeit, welche jedoch beim Kochen ganz klar wird. In einer Kältemischung erstarrt es krystallinisch. Beim Erhitzen wird es unter Abscheidung von Kohle vollständig zersetzt.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Produktes, welches sich zu Anfang bei der Einwirkung des Chlors auf die Base gebildet hatte, wurde zu 3.92 Gr. der Base Chlor hinzugeleit, bis die feste Verbindung entstanden war. Es waren dann 0.9 Gr. Chlor aufgenommen, während der Formel $PC_6H_5.(C_2H_5)_2Cl$ 0.84 Gr. entsprechen. Diese höchst merkwürdige Verbindung ist nicht krystallinisch, sondern eine zähe, harzige Masse. In Wasser löst sie sich nicht klar und ertheilt diesem den Geruch der freien Base. Es ist uns daher wahrscheinlich, dass diese Verbindung analog der Chlorzinkdoppelverbindung $PC_6H_5(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$, welche bei der Darstellung des Diäthylphenylphosphins entsteht, zusammengesetzt ist, also die Constitution $PC_6H_5(C_2H_5)_2 + PC_6H_5(C_2H_5)_2Cl_2$ besitzt. Auch die physikalischen Eigenschaften, welche ganz denen der genannten Chlorzinkdoppelverbindung entsprechen, deuten hierauf hin.

### Diäthylphenylphosphinoxyd
### $PC_6H_5(C_2H_5)_2O$.

Da sich diese Verbindung durch direkte Addition nur äusserst langsam bildet, so zogen wir es vor, dieselbe indirekt aus dem Bichlorid darzustellen. Aus diesem konnte es sich nach der Gleichung bilden:

$$PC_6H_5(C_2H_5)_2Cl_2 + H_2O = PC_6H_5(C_2H_5)_2O + 2HCl.$$

Das Chlorid wurde in Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbade verdunstet, der dickflüssige Rückstand abermals in Wasser gelöst, mit Silberoxyd der Rest der noch vorhandenen Salzsäure entfernt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destillirt. Es ging dann über dem Siedepunkte des Quecksilbers eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Analyse gab mit der Formel des Diäthylphenylphosphinoxyds übereinstimmende Zahlen. Das Oxyd ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der Luft schnell. Es schmilzt bei 55 bis 56° und siedet wie schon bemerkt über 360°. Ist es einmal geschmolzen, so erstarrt es allmählig wieder. Es besitzt einen angenehmen aromatischen, an Obst erinnernden Geruch.

### Diäthylphenylphosphinsulfid
### $PC_6H_5(C_2H_5)_2S$.

Schwefel wird, in kleiner Menge allmählig zu der Base hinzugefügt, unter Erwärmen gelöst, indem eine dicke, ölige Flüssigkeit entsteht, welche über dem Siedepunkt des Quecksilbers unzersetzt destillirt. Die Analyse ergab obige Zusammensetzung. Das Sulfid riecht unangenehm und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig, in einer Kältemischung sofort. In Wasser, selbst in siedendem, ist es fast unlöslich.

Mit Jodäthyl, Jodmethyl u. s. w. bildet das Diäthylphenylphosphin sehr leicht die entsprechenden Phosphoniumverbindungen.

### Triäthylphenylphosphoniumjodid
### $PC_6H_5(C_2H_5)_3J$.

Jodäthyl und Diäthylphenylphosphin, im entsprechenden Verhältniss zusammengebracht, scheinen zunächst nicht auf einander einzuwirken. Nach einigen Minuten trübt sich jedoch die Flüssigkeit und es scheiden sich Krystalle aus, welche, sich schnell vermehrend, das ganze in eine schneeweisse, krystallinische Masse überführen. Erwärmt man das Gemisch, so geht die Vereinigung sehr schnell vor sich. Durch Ausziehen der Verbindung mit Aether, welcher den etwaigen Ueberschuss eines der Componenten aufnimmt, und Verjagen des anhängenden Aethers im Kohlensäurestrom unter Erwärmen wird die Verbindung leicht völlig rein erhalten. Das Triäthylphenylphosphoniumjodid ist in Aether sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in fächerförmig angeordneten Nadeln. Es schmilzt bei 115° und erstarrt bei 113°. Von Kalilauge wird es nicht zersetzt und ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser lässt sich leicht das Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd $PC_6H_5(C_2H_5)_3OH$ erhalten. Es bildet eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, welche begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und stark basisch reagirt. Metallsalze, wie Aluminium- und Kupfersulfat werden durch dasselbe gefällt. Die Lösung mit Salzsäure übersättigt, giebt mit Platinchlorid ein in schön orangegelben Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, das Triäthylphenylphosphoniumplatinchlorid $(PC_6H_5(C_2H_5)_3Cl)_2 + PtCl_4$. Es schmilzt unter 100°.

### Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid,
### $PC_6H_5(C_2H_5)_2CH_3J$.

Jodmethyl vereinigt sich mit Diäthylphenylphosphin, wenn eine grössere Menge auf einmal zugesetzt wird, unter Explosion und Feuererscheinung. Durch langsames Zutropfen kann man jedoch die Reaction nach Belieben mässigen. Die erhaltene, schneeweisse, krystallini-

sche Masse wurde wie vorhin behandelt. Das Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid gleicht in seinen Eigenschaften völlig der vorhergehenden Verbindung. Schmelzpunkt 95° Es wurde daraus das

Methyldiäthylphenylphosphoniumhydroxyd
$P C_6 H_5 (C_2 H_5)_2 CH_3 OH$

und hieraus das

Methyldiäthylphenylphosphoniumplatinchlorid
$(P C_6 H_5 (C_2 H_5)_2 CH_3 Cl)_2 + Pt Cl_4$

dargestellt. Letzteres krystallisirt in orangegelben, feinen Nadeln und ist im Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

Dimethylphenylphosphin

$$P \begin{matrix} C_6 H_5 \\ CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde auf ganz entsprechende Weise aus Zinkmethyl und Phosphenylchlorid dargestellt:

$$P C_6 H_5 Cl_2 + Zn (CH_3)_2 = P C_6 H_5 (CH_3)_2 + Zn Cl_2$$

Sie ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist; sie siedet bei 190° oder corrigirt 192.0°. Spec. Gew. bei 11° = 0.9768. Der Geruch dieser Base ist noch stärker und anhaftender als der des Diäthylphenylphosphins; er hat zugleich etwas an Fische erinnerndes. Das Dimethylphenylphosphin oxydirt sich leichter als die Aethylbase an der Luft, indem in Nadeln krystallisirendes Dimethylphenylphosphinoxyd $P C_6 H_5 (CH_3)_2 O$ entsteht. Mit Salzsäure bildet es wie die Aethylbase ein festes Monochlor- und ein flüssiges Dichlorhydrat. Das Platindoppelsalz $(P C_6 H_5 (CH_3)_2 HCl)_2 + Pt Cl_4$ ist leichter in Wasser löslich als das Doppelsalz der Aethylbase; es bildet orangegelbe Blättchen. Mit Jodäthyl und Jodmethyl vereinigt es sich unter heftiger Reaction zu den entsprechenden Phosphoniumverbindungen. Wir haben dargestellt:

Aethyldimethylphenylphosphoniumjodid
$P C_6 H_5 (CH_3)_2 C_2 H_5 J.$
Aethyldimethylphenylphosphoniumhydroxyd
$P C_6 H_5 (CH_3)_2 C_2 H_5 . OH,$
Aethyldimethylphenylphosphoniumplatinchlorid
$(P C_6 H_5 (CH_3)_2 C_2 H_5 Cl)_2 + Pt Cl_4,$
Trimethylphenylphosphoniumjodid
$P C_6 H_5 (CH_3)_3 J,$
Trimethylphenylphosphoniumhydroxyd
$P C_6 H_5 (CH_3)_3 OH,$
Trimethylphenylphosphoniumplatinchlorid
$(P C_6 H_5 (CH_3)_3 Cl)_2 + Pt Cl_4.$

Zum Schluss machen wir noch auf die Regelmässigkeit in den Differenzen der Siedepunkte des Phenylphosphins und seiner Derivate aufmerksam:

| | Sdp. |
|---|---|
| Phenylphosphin $PC_6H_5H_2$ | 160°, |
| Dimethylphenylphosphin $PC_6H_5(CH_3)_2$ | 190°, |
| Diäthylphenylphosphin $PC_6H_5(C_2H_5)_2$ | 220°; |

also Differenzen von je 15° C. für $CH_2$.

---

2) Ueber das Diazobenzol der Phosphorreihe von A. Michaelis.

Im Folgenden gebe ich eine nur vorläufige Mittheilung über einen Körper, dessen Untersuchung noch lange nicht abgeschlossen ist, dessen blosse Existenz jedoch allein vielfach Interesse erregen möchte, über das Diazobenzol der Phosphorreihe. Ich will diese Verbindung vorläufig als Diphosphobenzol bezeichnen.

Leitet man durch Kalihydrat getrocknetes, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wie man es durch Erwärmen von Phosphor mit Kalilauge erhält, durch Phosphenylchlorid, so entweicht Salzsäure und unverändertes, aber nicht mehr selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und das Phosphenylchlorid geht allmählig (nach mehrtägigem Einleiten) in eine dicke, zähe, gelbliche Flüssigkeit über. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft trübt sich diese, indem sich ein gelber Körper ausscheidet, durch hinzugefügten Alkohol oder Wasser tritt sofort eine reichliche Bildung dieses Körpers ein. Am besten eignet sich zur Abscheidung des letzteren Alkohol. Man bringt diesen in eine Reibschale, giebt die ölige Flüssigkeit hinzu und behandelt die sich ausscheidende gelbe Masse anhaltend mit dem Pistill. Anfangs zähe und harzartig wird die Masse allmählig spröde und zerfällt zuletzt zu einem schön gelben Pulver. Dieses wurde anhaltend mit Alkohol ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Sehr vielfache Analysen ergaben dann Zahlen, welche nur mit der Formel $P_2C_6H_6O$ übereinstimmten. Danach ist die Verbindung als das Diazobenzol der Phosphorreihe anzusehn:

$$C_6H_5 \cdots P = P \cdots OH.$$

Das Diphosphobenzol ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether sehr schwer und in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Es besitzt einen schwachen, phosphinartigen Geruch und ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit starkem Rauch. Von Salpetersäure wird es in der Kälte kaum, in der Wärme leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen zu einer intensiv gelben Flüssigkeit gelöst. Durch längeres Erwärmen wird diese Flüssigkeit farb-

los, und es hinterbleibt dann beim Eindampfen Phosphorsäure und Phosphenylsäure

$$C_6H_5P{:::}POH + 2H_2O + 4O = C_6H_5PO(OH)_2 + PO(OH)_3.$$

Die Zusammensetzung des Diphosphobenzols bestätigt die Ansicht Kekulé's, dass das freie Diazobenzol nicht $C_6H_4N_2$, sondern

$$C_6H_5N \quad N.OH$$

zusammengesetzt sei.

Die Bildung des Diphosphobenzols kann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$PH_3 + 2PC_6H_5Cl_2 = P\begin{cases} PC_6H_5Cl \\ PC_6H_5Cl \end{cases} + 2HCl$$

$$2P\begin{matrix} PC_6H_5Cl \\ PC_6H_5Cl \end{matrix} + 5C_2H_5OH = 2P_2C_6H_5OH + PC_6H_5O_2H_2$$
$$+ PC_6H_5(C_2H_5)_2 + 3C_2H_5Cl + HCl.$$

Destillirt man die ursprüngliche dicke Flüssigkeit, aus welcher sich das Diphosphobenzol abscheidet, so geht Phosphenylchlorid über und es hinterbleibt ein schön rother Körper. Behandelt man diesen mit Alkohol, so erhält man ein feines Pulver von feurigstem Roth und von eminenter Deckkraft. Ueber die Natur desselben kann ich vorläufig noch nichts mittheilen.

---

### 3) Ueber substituirte Derivate der Phosphenylsäure von E. Benzinger.

#### Verhalten von Brom gegen Phosphenylsäure.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur weder auf trockne Phosphenylsäure, noch auf eine wässrige Lösung derselben ein. Es wurde deshalb Brom (1 Mol.) mit Phosphenylsäure (1 Mol.) und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Stunden war das Brom verschwunden und ein fester Körper neben einer geringen Menge eines gelben Oeles abgeschieden. Der feste Körper war in Wasser unlöslich und ergab sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einer Brombestimmung und seinem Schmelzpunkt (89°) nach als Paradibrombenzol. Die wässrige Lösung enthielt Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und unveränderte Phosphenylsäure. Das Brom hatte also keine bromirte Phosphenylsäure gebildet, sondern zunächst den Phosphorsäurerest abgespalten:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + OH_2 + Br_2 = C_6H_5Br + PO(OH)_3 + HBr.$$

dabei wurde zugleich das gebildete Brombenzol weiter bromirt:

$$C_6H_5Br + Br_2 = C_6H_4Br_2 + BrH,$$

weshalb natürlich die Hälfte der angewandten Phosphenylsäure übrig bleiben musste. Die geringe Menge des ausgeschiedenen Oels konnte nicht untersucht werden. Es ist unzweifelhaft flüssiges Dibrombenzol, wie es sich bei der Darstellung des Paradibrombenzols stets in geringer Menge bildet.

## Nitrophosphenylsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\PO(OH)_2\end{matrix}.$$

Phosphenylsäure löst sich in rauchender Salpetersäure leicht ohne Erwärmung auf. Beim Eindampfen hinterbleibt aber fast unveränderte Phosphenylsäure. Erhitzt man jedoch die Lösung in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 100° (die Röhren haben dann etwas Druck) und dampft dann am besten unter Zusatz von Alkohol (um die überschüssige Salpetersäure schneller zu zerstören) auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein dickflüssiger Syrup, welcher erst nach einiger Zeit beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Das Erstarren geht von einzelnen Punkten aus, um welche sich sternförmig gruppirte Nadeln bilden. Die rohe Säure ist zunächst noch gelb gefärbt und löst sich mit gelber Farbe in Wasser. Es ist ziemlich schwer, sie in völlig reinem Zustande zu erhalten. Durch Auflösen in Aether, Verdunsten desselben und Abpressen des Rückstandes erhält man sie noch am besten als weisse, krystallinische Masse. Sie schmilzt dann bei 140°. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich und bleibt beim Verdunsten immer als erst allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft sie unter Feuerscheinung und Hinterlassung von viel voluminöser Kohle. Beim Versuch einer Elementaranalyse wurde Kohle bis in das Chlorcalciumrohr hineingeschleudert. Wir mussten uns daher auf die Analyse der Salze beschränken, welche beim Verbrennen mit Kupferoxyd nicht verpuffen.

**Nitrophosphenylsaurer Baryt** $C_6H_4NO_2PO(O_2Ba)$. Dieses Salz entsteht als gelbweisser, amorpher Niederschlag beim Versetzen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Chlorbaryum:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Ba | 39.7 | 40,5. |

Das Salz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren.

**Nitrophosphenylsaures Silber** $C_6H_4NO_2PO(OAg)_2$. Entsteht wie das vorhergehende Salz durch Fällen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Silbernitrat als gelbweisser Niederschlag:

| | Gefunden. 1 | Gefunden. 2 | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Ag | 52.18 | 51.77 | 51.85. |

Das Silbersalz ist in heissem Wasser etwas, wenn auch schwer, löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen Blättchen. In verdünnten Säuren sowie in Ammoniak ist es leicht löslich. Am

Lichte schwärzt es sich leicht und unterscheidet sich dadurch vom phosphenylsauren Silber, welches am Lichte unveränderlich ist.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrophosphenylsäure sogleich energisch reducirt. Es entwickelt sich unter Erwärmen der Flüssigkeit keine Spur Wasserstoffgas, bis die Reduction vollendet ist. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats zur Vertreibung der Salzsäure bleibt die Amidosäure zunächst noch dunkel gefärbt zurück. Man wäscht sie erst mit kaltem Wasser, in welchem sie schwer löslich, aus und löst den Rückstand in viel heissem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt die Amidosäure in feinen, haarförmigen, mitunter sehr langen Krystallnädeln aus. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie viel Ammoniak. Mit Untersuchung dieser Säure, welche noch nicht analysirt ist, sind wir augenblicklich beschäftigt.

---

4) Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol, von H. Lange.

Nach der Darstellung des Phosphenylchlorids war es von Interesse, die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol zu studiren, da diese zu einem Phosphortolyl- oder Phosphorbenzylchlorid führen konnte. Phosphorchlorür und Toluol im zugeschmolzenen Glasrohr bis auf 250° erhitzt, sind ganz ohne Wirkung auf einander; wir liessen daher eine Mischung von Toluol und Phosphorchlorür (gleiche Volumina) am Phosphenylapparat[1]) längere Zeit kochen, d. h. wir leiteten die Dämpfe beider Verbindungen durch ein erhitztes Rohr und zwar so, dass nach dem Passiren desselben alle Dämpfe condensirt und in den ursprünglichen Kolben zurückgeführt wurden. Die Einwirkung geht rascher und energischer als die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol vor sich; es entweicht viel Salzsäure und es scheidet sich in dem Kolben allmählich eine feste Masse aus. Nach achttägiger Einwirkung unterwarfen wir den Rückstand der fractionirten Desillation. Wir erhielten so eine beträchtliche Menge einer von 200° bis über den Siedepunkt des Quecksilbers siedenden Flüssigkeit, welche jedoch bei dem systematischen Fractioniren noch sehr viel niedriger siedendes ausgab. Die höher als 250° siedenden Antheile schieden dabei stets eine beträchtliche Menge eines festen Körpers in nadelförmigen Krystallen aus. Da es auf keine Weise gelang, diese feste Verbindung von der anhaftenden flüssigen durch De-

[1]) Der Phosphenylapparat wird in einer demnächst erscheinenden, ausführlichen Abhandlung über Phosphenylverbindungen beschrieben werden, ohne Zeichnung ist er nicht wohl verständlich. Eine kurze Beschreibung habe ich auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung gegeben. Ich bemerke, dass es ohne diesen Apparat kaum einem Chemiker gelingen wird, Phosphenylchlorid darzustellen.

A. Michaelis.

stillation zu trennen, so behandelten wir nach anhaltend fortgesetzter fractionirter Destillation alles über 250° siedende mit heissem Wasser. Dadurch wurde die flüssige Verbindung zersetzt, während die feste unverändert blieb. Bei dem Siedepunkte des Wassers schwamm ein Theil der letzteren im flüssigen Zustande auf dem Wasser, ein anderer Theil sank geschmolzen unter. Letzterer ergab sich als gewöhnlicher Phosphor. Die obere Schicht wurde nach dem Erstarren abgenommen, in heissem Alkohol gelöst und aus diesem mehrmals umkrystallisirt. Sie krystallisirte stets in mitunter sehr langen, ziemlich breiten Nadeln. Die Verbindung war aber so nicht rein zu erhalten, sie enthielt stets anhaftenden freien Phosphor, so dass sie im trocknen Zustande sich entzündete und vollständig verbrannte. Dass der Phosphor nur anhängend war, ging schon daraus hervor, dass mit heissem Wasser im Dunkeln stets ein Leuchten der Wasserdämpfe zu bemerken war. Die Verbindung wurde deshalb in einer Retorte mit Wasser gekocht und dabei Luft oder Sauerstoff eingeleitet. Dann wurde der Rückstand vom Wasser getrennt und noch einige Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab dann Abwesenheit von Phosphor und Chlor, die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

| | Gefunden. 1 | Gefunden. 2 | Berechnet auf $C_{14}H_{14}$. | Berechnet auf $C_{14}H_{12}$. |
|---|---|---|---|---|
| C | 92.62 | 92.81 | 92.31 | 93.4 |
| H | 7.63 | 7.14 | 7.69 | 6.6 |
| | 100.25 | 99.95 | 100.00 | 100.0. |

Trotzdem dass diese Zahlen besser auf die Formel $C_{14}H_{14}$ als $C_{14}H_{12}$ stimmten, schien uns die Formel $C_{14}H_{12}$ wahrscheinlicher, da die Verbindung sehr lebhaft Brom addirte. Wurde eine ätherische Lösung derselben mit Brom versetzt, so schied sich sofort ein weisses, seideglänzendes, krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure zwischen 228 und 233° schmolz. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden. 1 | Gefunden. 2 | Berechnet auf $C_{14}H_{12}Br_2$. |
|---|---|---|---|
| C | 48.54 | 49.23 | 49.41 |
| H | 3.83 | 3.72 | 3.53 |
| Br | 47.33 | — | 47.06 |
| | 99.70. | | |

Danach war dies Bromid unzweifelhaft Stilbenbromid, welches bei 230° schmilzt. Unser Kohlenwasserstoff musste also noch nicht ganz reines Stilben sein. Er wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt, wozu allerdings ziemlich lange Zeit erforderlich war. Die übergegangene Substanz noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, gab nun folgende Zahlen:

| | Gefunden. | Berechnet auf $C_{14}H_{12}$ |
|---|---|---|
| C | 93.1 | 93.4 |
| H | 6.5 | 6.6 |
| | 99.6 | 100.0. |

Die Verbindung hatte also die Zusammensetzung des Stilbens. Der Schmelzpunkt derselben liegt aber bei 84 bis 84.5°, während der des Stilbens 120° ist. Da jedoch aus unserem Kohlenwasserstoff Stilbenbromid mit allen seinen Eigenschaften erhalten wird, so zweifeln wir nicht daran, dass er der Hauptsache nach aus gewöhnlichem Stilben besteht, verunreinigt mit einem ihm hartnäckig anhaftenden niedriger schmelzenden Körper. Vielleicht enthält er noch etwas Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, dessen Schmelzpunkt 52° ist.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol verläuft also, wenigstens bei der von uns angewandten Temperatur, nicht analog der Einwirkung auf Benzol, sondern es wird von der $CH_3$ Gruppe einfach Wasserstoff abgespalten:

$$3\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix} + 4PCl_3 = 3\begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \|\\C_6H_5.CH\end{matrix} + 12HCl + 4P.$$

Auch die reichliche Menge des entstandenen freien Phosphors erklärt sich so.

Die niedriger wie 250° siedenden Theile, deren Menge nur gering ist, scheinen grossentheils aus Phosphenylchlorid zu bestehen, welches einem Benzolgehalt des angewandten Toluols seine Entstehung verdanken kann.

Die Ausbeute an Stilben ist eine ziemlich beträchtliche. Wir haben uns jetzt eine grössere Menge desselben dargestellt und gedenken dasselbe weiter zu untersuchen.

Karlsruhe, April 1875.

---

## 137. A. Michaelis: Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 12. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem der vorhergehenden Hefte dieser Berichte habe ich bewiesen, dass die Constitution der phosphorigen Säure $HPO.(OH)_2$ und nicht $P(OH)_3$ ist. Kurz darauf erschien in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 175, 1 eine Abhandlung von C. Zimmermann, in welcher dieser im Gegentheil die Formel $P(OH)_3$ als die richtige nachzuweisen sucht. Ich werde im Folgenden zeigen, dass die Argumente des Hrn. Zimmermann durchaus nichts gegen die Formel $HPO(OH)_2$ beweisen.

1. Hr. Zimmermann stellte zunächst die Verbindung

$$PO_3(C_2H_5)_3$$

dar und bewies, dass dieser die Formel $P(OC_2H_5)_3$ und nicht

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ PO \\ (OC_2H_5)_2 \end{array}$$

zukommt. Ich habe nie daran gezweifelt, dass dieser Aether die von Zimmermann angenommene Formel besitzt. In Bezug auf die Constitution der phosphorigen Säure wäre hierdurch nur etwas bewiesen, wenn dieser Aether sich aus einem Salz der phosphorigen Säure darstellen liesse, was jedoch bis jetzt nicht geschehen ist.

2. Es ist Zimmermann gelungen, durch Anwendung eines Ueberschusses von Natronhydrat eine Verbindung $PO_3Na_3$, wenn auch nicht im völlig reinen Zustande, darzustellen. Dieses Salz ist sehr unbeständig und zerfällt schon durch Wasser in $PO_3Na_2H$ und NaOH. Die Existenz eines solchen Salzes widerspricht durchaus nicht der Formel $HPO(OH)_2$. Wenn eine Verbindung $PNa_3$ möglich ist, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht in einer Säure

$$HPO(OH)_2,$$

welche also ein Sauerstoffatom und 2 Hydroxylgruppen enthält, unter besonderen Umständen das an Phosphor gebundene Wasserstoffatom sich durch Metall ersetzen lassen soll. Die Formel sagt nur aus, dass die normalen, in den allermeisten Fällen sich bildenden Salze zwei Aequivalente Basis enthalten. Und dies ist in der That bei der phosphorigen Säure der Fall.

3. Auf den ersten Blick erscheint freilich die Bildung einer Säure $HPO(OH)_2$ aus Phosphorchlorür und Wasser etwas sonderbar. Beachtet man aber die Eigenschaften des Phosphorchlorürs näher, so erscheint eine solche Bildung als sehr wahrscheinlich. Ich habe früher gezeigt, dass das Phosphorchlorür eine grosse Neigung besitzt, noch ein Atom Sauerstoff aufzunehmen:

$$PCl_3 + SO_3 = PCl_3O + SO_2$$
$$2PCl_3 + SeO_2 = 2PCl_3O + Se.$$

Wenn daher Phosphorchlorür mit Wasser zusammen kommt, so kann die erste Einwirkung folgende sein:

$$PCl_3 + H_2O = PCl_3O + H_2;$$

Der Wasserstoff in statu nascendi würde dann aber sofort reducirend wirken:

$$PCl_3O + H_2 = PCl_2HO + HCl$$

und nun die Verbindung $PCl_2H.O$ sich mit Wasser zu phosphoriger Säure umsetzen:

$$PCl_2H.O + 2OH_2 = P(OH)_2H.O + 2HCl.$$

4. K. Kraut[1]) hat früher angegeben, dass Phosphorchlorür mit siedendem Wasser sich unter Abscheidung von Phosphor zersetze,

[1]) Annal. Chem. Pharm. 158, 332.

während A. Geuther[1]) fand, dass völlig reines Phosphorchlorür mit heissem Wasser keinen Phosphor abscheidet. Ich kann letztere Beobachtung Geuther's durchaus bestätigen. Bringt man Phosphorchlorür in kleinen Mengen in Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur ohne dasselbe bei der Einwirkung zu kühlen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst ebenfalls völlig klar. Sobald aber eine gewisse Quantität Phosphorchlorür zersetzt und dadurch die Temperatur gestiegen ist, trübt sich die Flüssigkeit, und es beginnt eine Abscheidung von allerdings wenig Phosphor. Tropft man dagegen Phosphorchlorür in siedendes Wasser, so scheidet sich keine Spur Phosphor aus. Der Unterschied der Verhältnisse in beiden Fällen ist nun nur der, dass das Phosphorchlorür im ersten Fall mit einer kalten Flüssigkeit zusammenkommt, sich nur allmählig zersetzt und erst nach und nach beim Steigen der Temperatur heftigere Zersetzung eintritt, während im letzteren Fall diese heftigere Zersetzung sofort vor sich geht. Es konnte also bei niedrigerer Temperatur eine Säure sich gebildet haben, welche sich bei höherer Temperatur unter Phosphorausscheidung zersetzte. Dies wird dadurch noch wahrscheinlicher, dass, wenn man in durch Eis gekühltes Wasser Phosphorchlorür allmählig eintropfen lässt, die Flüssigkeit völlig klar bleibt, sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von (wenig) Phosphor trübt. Diese, wie mir scheint, nicht uninteressante Beobachtung weist darauf hin, dass sich bei niederer Temperatur aus Phosphorchlorür und Wasser eine Säure $P(OH)_3$ bildet, welche bei höherer Temperatur zum grössten Theil in die isomere $HPO(OH)_2$, zum kleinsten Theil in freien Phosphor und Phosphorsäure übergeht, dass dagegen bei 100° nur $HPO(OH)_2$ gebildet wird.

5. Wenn die phosphorige Säure $HPO(OH)_2$ constituirt ist, so muss sich daraus Aethylphosphinsäure auf die nämliche Weise darstellen lassen, wie A. W. Hofmann aus Phosphorwasserstoff resp. Phosphoniumjodid, Zinkoxyd und Jodäthyl Aethylphosphin erhielt:

$$2HPO(OH)_2 + ZnO + 2JC_2H_5 = 2C_2H_5PO(OH)_2 + ZnJ_2 + H_2O.$$

Mit der Ausführung der letzten Reaction bin ich augenblicklich beschäftigt.

Karlsruhe, April 1875.

---

[1]) J. pr. Chem. (2) 4, 440.

## 138. F. Kammerer: Notiz über den Erstarrungspunkt des Antimonpentachlorids.

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe mitgetheilt von A. Michaelis.

(Eingegangen am 12. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich machte diesen Winter zufällig die Beobachtung, dass von mir kurz vorher dargestelltes Antimonsuperchlorid in einer kalten Nacht vollständig erstarrt war. Da ich in der einschlagenden Litteratur nirgends eine Angabe über ein Erstarren des Pentachlorids angeführt fand, so hielt ich es nicht für uninteressant, den Erstarrungspunkt zu bestimmen. Frisch im Chlorstrom destillirtes und etwas überflüssiges Chlor enthaltendes Antimonsuperchlorid erstarrte in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz (— 20°) ziemlich rasch zu einem Aggregat nadelförmiger Krystalle. Aus der Kältemischung herausgenommen, wurde die Masse erst allmählich wieder flüssig und hatte dann eine ziemlich lange Zeit hindurch (während welcher also ein Theil fast flüssig war) eine Temperatur von — 6° Dies ist also der Schmelzpunkt.

In niederer Temperatur sind also beide Chloride des Antimons feste Körper.

Karlsruhe, April 1875.

---

## 139. M. Baswitz und B. Aronheim: Versuche zur Synthese des Allylbenzoles.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe i. B.)

(Eingegangen am 12. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem die Synthese des Phenylbutylens aus Benzylchlorid und Jodallyl mit metallischem Natrium [1]) gelungen war, lag es nahe, die Synthese des Allylbenzols (Phenylpropylen) in gleicher Weise zu versuchen. Es musste zu diesem Zwecke Bromvinyl und Benzylchlorid in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt werden, damit bei der eintretenden Reaction das Allylbenzol nach folgender Gleichung entstände:

$$CH_2 = CH\,\boxed{Br + Cl}\,CH_2 . C_6H_5 + Na_2 = NaBr + NaCl + CH_2 = CH - CH - C_6H_5.$$

Das dazu erforderliche Bromvinyl wurde nach der Methode Semenoff's, verbessert durch Erlenmeyer und Bunte, dargestellt. Dies Verfahren lieferte uns im Laufe einiger Tage 1 Kilo Bromvinyl, wo-

[1]) Diese Berichte V, S. 1806 und Annal. d. Chem. und Pharm. 171, (219).

bei die Ausbeute nicht wesentlich hinter der theoretischen (berechnet auf die verbrauchte Menge Brom) zurückblieb. Es empfahl sich jedoch bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Aethylenbromid einen auf 80° erwärmten Rückflusskühler mit Schlangenrohr einzuschalten. In demselben verdichtet sich Alkohol und Aethylenbromid, während das Bromvinyl ihn passirt, um in den Condensationsapparat zu gelangen. Derselbe Schlangenkühler wurde dann mit Vortheil zum Fractioniren des Rohproduktes angewandt.

Das Bromvinyl wurde in einzelnen Portionen mit der berechneten Menge Benzylchlorid und unter Zusatz von Aether mit Natrium am aufrecht stehenden Kühler behandelt. Letzterer bestand aus einer Blechrinne, die durch Eis und Kochsalz auf — 14° C. gehalten wurde.

Das Kühlrohr selbst war noch mit einem stark gekühlten Kölbchen verbunden, aus welchem austretend uncondensirbare Gase eine Quecksilbersäule von circa 250$^{mm}$ passiren mussten. Dieselben wurden sodann durch eine ätherische Bromlösung absorbirt.

Alle Reactionsprodukte der einzelnen Darstellungen, gemeinsam fractionnirt, zerfielen glatt in Aether und Dibenzyl, während die ätherische Bromlösung reichliche Mengen eines ungesättigten Gases absorbirt hatte. Im Ganzen scheint demnach der Verlauf der Reaction folgender gewesen zu sein. Das Natrium hatte auf das Gemisch von Bromvinyl und Benzylchlorid in der Weise gewirkt, dass zunächst nur das Bromvinyl in die Reaction eintrat:

$$(C_2 H_3 Br)_2 + Na_2 = 2 NaBr + (C_2 H_3)_2.$$

Es musste sich demnach ein Krotonylen $C_4 H_6$ gebildet haben, worauf auch die starke Entfärbung der absorbirenden Bromlösung hinwies.

Erst nachdem die lebhafte Gasentwicklung aufgehört hatte, nachdem also alles Bromvinyl umgewandelt war, wurde das Benzylchlorid vom Natrium angegriffen und vollständig in Dibenzyl übergeführt

$$(C_6 H_5 CH_2 Cl)_2 + Na_2 = 2 Na Cl + C_{14} H_{14}.$$

Ganz analog dieser Reaction ist das Auftreten der grossen Menge von Diallyl und Dibenzyl bei der Synthese von Phenylbutylen. Dort verlaufen die drei Reactionen gleichzeitig und es konnte daher der Allylrest in jenem Falle sich mit dem Benzylrest vereinigen, während hier der Vinylrest nicht zur Bildung von Allylbenzol eingeführt werden konnte. Auch die Anwendung von höherem Druck (in zugeschmolzenen Röhren) liess sich bei dieser Reaction nicht verwenden, weil die eben beschriebenen Versuche die reichliche Bildung nicht condensirbaren Gases ergeben hatten; mithin die Röhren voraussichtlich zerschmettert worden wären.

Wir haben noch einige andere Versuche in ähnlicher Richtung ausgeführt, die uns eben so wenig positive Resultate lieferten.

Allylensilber wirkt auf Benzylchlorid selbst bei 200° C. nicht ein,

wie auch nach Liebermann's kurzen Angaben über Reactionen mit Allylensilber zu erwarten war. Es hätte dabei ein Phenylbutylen entstehen sollen, das den bisher dargestellten isomer wäre.

Jodallyl und Quecksilberdiphenyl in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, giebt Jodquecksilber, Jodwasserstoffsäure und ein jodhaltiges Oel (vielleicht Monojodbenzol) neben viel ausgeschiedener Kohle. Auch hier war mithin die Bildung von Allylbenzol nicht eingetreten. Das Oel siedete bei circa 180°, entfärbte eine ätherische Bromlösung nicht, und konnte daher mit Bestimmtheit als frei von Allylbenzol erkannt werden.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, 13. März 1875.

---

## 140. H. Köhler und B. Aronheim: Ueber eine neue Synthese des Phenylisobutans.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 12. April; verles. in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Lässt man auf ein Gemisch von Isopropyljodid und Benzylchlorid Natrium in ätherischer Lösung einwirken, so erhält man leicht Phenylisobutan mit seinen bekannten Eigenschaften neben Diisopropyl und Dibenzyl. Das Phenylisobutan entstand, wie zu erwarten war, nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\,\boxed{J + Cl}\,CH_2\,C_6H_5 + Na_2 = NaCl + NaJ$$

$$+ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH - CH_2 \cdots C_6H_5.$$

Karlsruhe, April 1875.

---

## 141. Ferd. Tiemann: Ueber Vanillinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wilh. Haarmann nachgewiesen, dass ein in dem Cambialsafte der Coniferen in nicht unbedeutender Menge vorkommendes Glucosid, das Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$, bei der Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ und ein krystallisirtes Spaltungsprodukt $C_{10}H_{12}O_3$ zerfällt, und dass bei fortgesetztem allmäligem Abbau des Coniferinmoleküls nacheinander Vanillin $C_8H_8O_3$ und Protocatechusäurealdehyd erhalten werden.

---

[1]) Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, diese Berichte VII, 608.

Vanillin wird durch verdünnte Salzsäure, wenn man letztere einige Stunden bei 160—170° C. im zugeschmolzenen Rohre darauf einwirken lässt, geradeauf in Chlormethyl und reinen bei 150° C. schmelzenden Protocatechusäurealdehyd zerlegt; es wurde auf Grund dieser Thatsachen als Monomethyläther des Protocatechusäurealdehyds erkannt.

Das Spaltungsprodukt $C_{10}H_{12}O_3$ liefert bei der Digestion mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 140 bis 160° C. ein Gemenge von Methyl- und Aethyljodid und wird durch schmelzendes Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt; es musste mithin als Methylaethylaether des Protocatechusäurealdehyds angesprochen werden.

Wie aus dem Spaltungsprodukt wurde Protocatechusäure auch aus dem Vanillin, dem Protocatechusäurealdehyd und endlich direct aus dem Coniferin dargestellt und als solche durch Ueberführung in Brenzcatechin auf das Bestimmteste charakterisirt. Das bei der trocknen Destillation der auf die eine oder andere Weise gewonnenen, bei 100° C. vollständig getrockneten Protocatechusäure im Wasserstoffstrome sublimirende Brenzcatechin schmolz direct bei 112° C., welcher Schmelzpunkt mit den Angaben der meisten Lehrbücher übereinstimmt. Zu unserer Ueberraschung wurde der Schmelzpunkt ein immer niederer, wenn wir das Brenzcatechin wiederholt umsublimirten und blieb schliesslich bei 102° C. constant. Auch Fittig und Remsen[1]) haben gefunden, dass durch Umkrystallisiren aus Toluol vollständig gereinigtes Brenzcatechin bei 102° C. schmilzt. Der von uns früher beobachtete höhere Schmelzpunkt des Brenzcatechins kann daher nur von einer geringen Beimengung unzersetzter Protocatechusäure herrühren und sind danach unsere früheren Angaben, wie die der Lehrbücher zu berichtigen.

Am Schluss unserer letzten Mittheilung machten wir auf die nahen Beziehungen, in welchen Vanillin und das Spaltungsprodukt des Coniferins zu Guajacol, Anissäure und Anisaldehyd stehen, aufmerksam und gründeten hierauf die Hoffnung, dass die Darstellung der genannten, aus Coniferin gewonnenen Verbindungen auch auf synthetischem Wege möglich sein werde. Hr. Wilh. Haarmann, welcher sich jetzt damit beschäftigt, die bislang erhaltenen Resultate industriell zu verwerthen, ist dadurch verhindert worden, an der Weiterführung der gemeinschaftlich begonnenen wissenschaftlichen Untersuchung theilzunehmen; derselbe hat mir jedoch bereitwillig das für meine Untersuchungen erforderliche Rohmaterial (Coniferin) zur Verfügung gestellt.

Das Vanillin ist seiner Aldehydnatur gemäss ein nur wenig stabiler und nicht ganz leicht zu handhabender Körper; ehe ich daher

---

[1]) Fittig und Remsen, Ann. Chem. Pharm. CLIX, 148.

den Wiederaufbau desselben aus einfacheren, synthetisch darstellbaren Verbindungen versuchte, hielt ich es für angezeigt, zunächst die dem Vanillinaldehyd entsprechende, voraussichtlich beständigere Vanillinsäure aufzusuchen und näher zu studiren. Alle Versuche, den Vanillinaldehyd durch Oxydation direct in Vanillinsäure überzuführen, scheiterten jedoch; es wurden Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Chromsäure und Essigsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel angewandt; aber entweder erlitt das Vanillin dadurch keine Veränderung oder wurde in amorphe Produkte übergeführt, welche von einer zu weit gegangenen Oxydation herrührten.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Vanillins ist allerdings kein ganz alleinstehendes, da Seitenketten, selbst theilweise umgewandelte, wie Alkohol- oder Aldehydreste, in phenolartigen Körpern, d. h. in vom Benzol sich ableitenden Verbindungen, welche ausser der Seitenkette eine freie Hydroxylgruppe enthalten im Allgemeinen nur sehr schwierig zu oxydiren sind; die freie Hydroxylgruppe scheint das Angegriffenwerden oder Weiterangegriffenwerden der Seitenketten bei der Oxydation zu verhindern.

Die verschiedenen Kresole werden z. B. nicht durch die bekannten Oxydationsmittel in neutraler, saurer oder alkalischer wässriger Lösung, sondern erst durch schmelzendes Kaliumhydrat in die entsprechenden hydroxylirten Benzoësäuren übergeführt; ebenso verhält sich nach den Beobachtungen von Fittig und Remsen[1]), welche ich in allen Theilen bestätigt fand, der Protocatechusäurealdehyd, und auch Eugenol, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls, dessen Zusammensetzung nach den darüber vorliegenden Untersuchungen durch die Formel:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{matrix}$$

ausgedrückt wird, ist, obschon es bei dem Schmelzen mit Kaliumhydrat zu Protocatechusäure oxydirt wird, nach den Angaben von Graebe und Borgmann[2]) durch weniger energisch wirkende, die Methoxylgruppe unverändert lassende Oxydationsmittel nicht in eine Monomethylprotocatechusäure umzuwandeln u. s. w.

Da ich nach alledem die Hoffnung aufgeben musste, den Vanillinaldehyd in die correspondirende Säure überzuführen, kam ich dazu, die Darstellung der letzteren Verbindung aus dem Coniferin zu versuchen. Ausschliesslich in saurer Lösung wirkende Oxydationsmittel blieben hierbei ausgeschlossen, weil Coniferin, wie ich bereits früher gefunden hatte, unter diesen Bedingungen nur bis zum Vanillinaldehyd oxydirt, ja durch die vorhandene freie Säure zum Theil sofort

---

[1]) Fittig und Remsen Ann. Chem. Pharm. CLIX. 129.
[2]) C. Graebe und E. Borgmann, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 282.

in Traubenzucker und ein selbst gegen energisch oxydirende Agentien sich sehr indifferent verhaltendes, bereits in der vorigen Mittheilung[1]) beschriebenes Harz (das polymerisirte Spaltungsprodukt) zerlegt wird; ich habe mich aus diesem Grunde des Kaliumpermanganats, welches auch in alkalischer oder neutraler Lösung leicht einen Theil seines Sauerstoffs an gleichzeitig vorhandene organische Substanzen abgiebt, als Oxydationsmittel bedient und dieses Mal mit gewünschtem Erfolge.

Versetzt man eine etwas erwärmte Lösung von 1 Theil Coniferin in 30—40 Theilen Wasser mit einer Lösung von 2—3 Theilen Kaliumpermanganat in 60—90 Theilen Wasser, so scheidet sich sofort sehr voluminöses Mangansuperoxydhydrat ab, welches durch Filtriren und Auswaschen oder besser noch durch Coliren und Abpressen von der darüberstehenden, klaren und fast farblosen Flüssigkeit leicht getrennt werden kann. Die letztere wird auf etwa ein Fünftel ihres ursprünglichen Volums eingedampft und darauf mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bei dem Eindampfen zuerst gelb, später gelbroth; die Farbe verschwindet jedoch bei dem nachherigen Säurezusatz fast vollständig. Die angesäuerte Lösung erhält man 20—30 Minuten auf einer Temperatur von 60—70° C. lässt erkalten und schüttelt mit Aether. Dieser nimmt eine Säure auf, welche bei dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aethers als blättrig krystallinische Masse meist von rein weisser, selten gelber oder gelbrother Farbe zurückbleibt. Dieselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in kaltem und leichter in heissem Wasser und krystallisirt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel beim Erkalten in durchscheinenden, glänzend weissen Nadeln.

Dieselben besitzen einen schwachen Vanillegeruch, schmelzen bei 211—212° C. (uncorr.) und sind unzersetzt sublimirbar. Beim Erhitzen tritt der Vanillegeruch stärker hervor.

Die von der reinen Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe nach der Formel $C_8 H_8 O_4$ zusammengesetzt ist. Diese Formel sowohl, als auch die Darstellungsweise und der charakterische Geruch machen es zweifellos, dass man es hier mit der dem Vanillinaldehyd entsprechenden Säure zu thun hat.

Vanillinsäure giebt mit Eisenchlorid keinerlei Reaction. Lässt man ein Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure von 1.10 specifischem Gewicht und Wasser bei 150 — 160° C. im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden darauf einwirken, so wird sie in Chlormethyl und Protocatechusäure zerlegt, auch schmelzendes Kaliumhydrat führt sie in Protocatechusäure über. Die letztere wurde durch

[1]) Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, diese Berichte VII, 618.

die Schmelzpunktbestimmung und die sehr empfindliche Eisenchlorid-Natriumcarbonat-Reaction identificirt.

Die Vanillinsäure wird durch dieses Verhalten, wie dies von vornherein nicht anders zu erwarten war, als Monomethylprotocatechusäure $C_6H_3\begin{matrix}OH\\OCH_3\\COOH\end{matrix}$ festgestellt.

Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz der Vanillinsäure (durch Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kaliumhydrat, Natriumhydrat oder Ammoniak und vorsichtiges Eindampfen der neutralen Flüssigkeiten erhalten) sind schön krystallisirende, leicht lösliche Verbindungen. Auch die übrigen Salze der Säure sind in Wasser leicht löslich und nur das Bleisalz ist durch eine bemerkenswerthe Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Dasselbe wird bei dem Versetzen einer wässrigen Lösung von vanillinsaurem Ammoniak mit Bleiacetat als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten. Silbernitrat fällt aus einer sehr concentrirten Lösung von Ammoniumvanillat das Silbersalz der Vanillinsäure in Gestalt weisser, krystallinischer Flocken. Das Silbersalz kann man nicht umkrystallisiren, da es sich bei dem Erhitzen in neutraler und noch mehr in schwach ammoniakalischer Lösung sofort schwärzt und völlig zersetzt. Freie Vanillinsäure kann dagegen in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Silbernitrat zur Trockne verdampft werden, ohne Veränderung zu erleiden.

Nachdem es gelungen war, die Säure des Vanillinaldehyds aufzufinden, habe ich sofort versucht, auch den dazu gehörigen Alkohol zu erhalten und hoffe ich, der Gesellschaft in Bälde über denselben berichten zu können.

In Gemeinschaft mit Hrn. C. Reimer habe ich eine Arbeit unternommen, um auf synthetischem Wege zur Darstellung der Vanillinsäure zu gelangen; wir sind hierbei zunächst von der Protocatechusäure ausgegangen.

Ueber die bisher angestellten Versuche kann ich schon heute Folgendes mittheilen:

Durch partielle Methylirung der Protocatechusäure (Digeriren von 1 Mol. Protocatechusäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat und 2 Mol. Jodmethyl in zugeschmolzenem Rohre bei 140 — 150° C., so wie nachheriges Verseifen des gebildeten Monomethylprotocatechusäuremethyläthers) haben wir bislang Vanillinsäure nicht erhalten können. Es trat bei dem Oeffnen der Röhren allerdings ein schwacher Vanillegeruch auf, aber die gewonnene Säure, über welche wir später Näheres berichten werden, erwies sich, obgleich sie durch die Analyse als Monomethylprotocatechusäure erkannt wurde, vollständig verschieden von der Vanillinsäure.

Dagegen haben wir von der Dimethylprotocatechusäure ausgehend

eine Säure dargestellt, welche in allen Eigenschaften mit der Vanillinsäure übereinstimmt. Dimethylprotocatechusäure ist bereits vor einigen Jahren von Kölle [1]) durch vollständige Methylirung der Protocatechusäure und von Graebe und Borgmann [2]) durch Oxydation des Eugenolmethyläthers erhalten worden. Aus derselben wird, wenn man sie mehrere Stunden bei 140—150° C. mit stark verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre digerirt, ein Theil des Methyls als Chlormethyl abgespalten und neben Spuren von Protocatechusäure und unzersetzter Dimethylprotocatechusäure gewinnt man ein Gemenge vorzugsweise zweier Säuren, von denen die eine sehr schwer löslich, die andere leichter löslich in heissem Wasser ist. Dieselben können durch wiederholtes Umkrystallisiren von einander getrennt und im reinen Zustande erhalten werden. Die erstere ist mit der direct aus Protocatechusäure gewonnenen Monomethylprotocatechusäure, die zweite mit Vanillinsäure identisch.

Kölle führt als bemerkenswerthe Eigenschaft der Dimethylprotocatechusäure einen eigenthümlichen Vanillegeruch an. Die nach den Angaben von Graebe und Borgmann dargestellte Dimethylprotocatechusäure besitzt diese Eigenschaft nicht und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Geruch der Kölle'schen Säure von Spuren von Vanillinsäure herrührt, welche bei der Darstellung von Dimethylprotocatechusäure aus Protocatechusäure gleichzeitig gebildet wurden. Auch der von uns bei der partiellen Methylirung der Protocatechusäure beobachtete Vanillegeruch verdankt voraussichtlich dieser Quelle seinen Ursprung.

Die Darstellung der Vanillinsäure aus Protocatechusäure besitzt, obschon dadurch die Auffassung der Vanillinsäure als Monomethylprotocatechusäure von Neuem controlirt wird, gleichwohl ein nur untergeordnetes Interesse, weil man auf diesem Wege nicht zu einer weiteren Aufklärung der chemischen Natur der Vanillinsäure gelangt.

Die Protocatechusäure kann je nach den verschiedenen synthetischen Darstellungsweisen als hydroxylirte Metaoxybenzoesäure oder als hydroxylirte Paraoxybenzoësäure aufgefasst werden. Ueberträgt man diese Auffassung auf die monomethylirten Protocatechusäuren, so erhellt sofort, dass jenachdem das Wasserstoffatom in der einen oder anderen Phenolhydroxylgruppe durch Methyl ersetzt wird, zwei verschiedene Monomethylprotocatechusäuren resultiren werden; die eine derselben muss man als hydroxylirte Metamethoxybenzoësäure, die andere als hydroxylirte Paramethoxybenzoësäure. d. h. als hydroxylirte Anissäure bezeichnen. Durch unsere Versuche, bei welchen wir zwei durchaus verschiedenen Monomethylproto-

---

[1]) Rud. Kölle, Ann. Chem. Pharm. CLIX. 240.
[2]) C. Graebe und E. Borgmann die bereits citirte Abhandlung.

catechusäuren begegnet sind, wird diese theoretische Voraussetzung vollständig bestätigt.

Welche von den beiden genannten Monomethylprotocatechusäuren ist nun die Vanillinsäure, welche die ausserdem beobachtete schwer löslichere Monomethylprotocatechusäure? Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche auf die Beantwortung dieser Fragen abzielen.

---

## 142. Ferd. Tiemann und Carl Reimer: Ueber Zuckervanillinsäure, ein neues Glucosid.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCXLV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Bei der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Darstellung der Vanillinsäure fiel es auf, dass die Ausbeute an dieser Säure eine viel bedeutendere wurde, ja mit der aus der angewandten Coniferinmenge berechneten nahezu übereinstimmte, wenn man die mit Kaliumpermanganat oxydirte Coniferinlösung, anstatt sie nach dem Ansäuren direct mit Aether zu schütteln, zuvor wie angegeben, in saurer Lösung 20—30 Minuten auf eine Temperatur von 60—70° C. erhitzte. Wir haben gemeinschaftlich Versuche angestellt, um den Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung aufzufinden.

Wir bemerkten alsbald, dass die oxydirte Coniferinlösung, wenn man sie auf ein sehr geringes Volum (etwa $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{15}$ ihres ursprünglichen) eindampft oder besser zur Verhütung stärkerer Bräunung in einer Retorte abdestillirt und dann sofort abkühlt, nach dem Ansäuren in kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallbrei erstarrt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von Aether nicht aufgenommen, sind daher nicht Vanillinsäurekrystalle, können jedoch durch Schütteln mit Aether leicht von geringen Mengen anhaftender Vanillinsäure befreit werden. Man trennt sie am besten durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe von der Flüssigkeit. Sie lösen sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak selbst in sehr verdünnten Lösungen mit Bleiacetat einen weissen, dichten Niederschlag. Dieses Verhaltens kann man sich mit Vortheil bedienen, um die neue Säure alsbald im reinen Zustande zu gewinnen. Das ausgefällte, gut gewaschene Bleisalz wird zu diesem Zwecke in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt. Filtrirt man jetzt vom ausgeschiedenen Schwefelblei, so erstarrt das Filtrat nach kurzer Zeit zu einem Brei unendlich feiner, glänzend weisser, prismatischer Krystalle.

Dieselben sind in reinem Zustande vollständig geruchlos, schmel-

zen, nachdem man sie im Wasserbade vollständig getrocknet hat, wie die Vanillinsäure bei 211—212° C. (uncorr.), sind jedoch nicht unzersetzt sublimirbar. Erhitzt man die getrocknete Säure für sich in einem engen Probirröhrchen, so schmilzt sie zunächst, bräunt sich dann stark und es sublimirt Vanillinsäure, welche leicht an dem eigenthümlichen Vanillegeruch, ihrer Löslichkeit in Aether und ihrem Schmelzpunkt erkannt werden kann.

Wie bei der trocknen Destillation erhält man aus der neuen Verbindung auch Vanillinsäure, wenn man eine wässrige Lösung derselben mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure kurze Zeit erhitzt. Es krystallisirt in diesem Falle, vorausgesetzt dass die Lösung concentrirt genug ist, beim Erkalten nicht mehr die unveränderte Substanz, sondern Vanillinsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Aether leicht völlig rein gewonnen wird.

Fehling'sche Lösung giebt mit einer alkalischen Lösung der neuen Säure keine Reaction; kocht man aber eine wässrige Lösung der letzteren nur einige Minuten mit verdünnter Schwefelsäure und fügt dann Alkali im Ueberschuss, wie auch Fehling'sche Lösung hinzu, so erhält man sofort eine reichliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, ein Beweis, dass Zucker ein zweites Zersetzungsprodukt der neuen Säure ist.

Emulsin verhält sich bei mehrtägiger Einwirkung genau wie verdünnte Säuren und zerlegt die neue Verbindung gerade auf in Traubenzucker und Vanillinsäure. Die Spaltung geht hier wie dort quantitativ, ohne Bildung irgend eines anderen Zersetzungsproduktes, von Statten. Im letzteren Falle kann der Traubenzucker, nachdem man die Vanillinsäure durch Ausschütteln mit Aether, das Emulsin durch Coaguliren (die Flüssigkeit muss zu diesem Zwecke einige Minuten gekocht werden) und Filtriren entfernt hat, bei vorsichtigem Verdunstenlassen der Lösung leicht krystallisirt und rein erhalten werden.

Die neue, durch Oxydation aus dem Coniferin entstandene Verbindung ist nach dem beschriebenen Verhalten noch ein Glucosid und enthält die Elemente des Traubenzuckers und der Vanillinsäure, voraussichtlich weniger ein Mol. Wasser. Diese Voraussetzung wird durch die Elementaranalysen, welche wiederholt mit der vollständig getrockneten Verbindung angestellt worden sind, in willkommener Weise bestätigt; die gemachten Bestimmungen beweisen unzweifelhaft, dass das neue Glucosid nach der Formel: $C_{14} H_{18} O_9$ (Vanillinsäure $C_8 H_8 O_4$ + Traubenzucker $C_6 H_{12} O_6$ — Wasser $H_2 O$) zusammengesetzt ist und daher Zuckervanillinsäure genannt werden muss.

Die sich aus einer wässrigen Lösung ausscheidenden, weissen, durchscheinenden Krystalle der Zuckervanillinsäure werden, wenn man sie bei höherer Temperatur (60 — 100° C.) trocknet, durch Krystallwasserverlust matt; sie enthalten nach den mehrfach ausgeführten

Krystallwasserbestimmungen 1 Mol. Krystallwasser, so dass die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Zuckervanillinsäure durch die Formel: $C_{14} H_{18} O_9 + 1$ aq ausgedrückt wird.

Das Krystallwasser ist rasch und vollständig schon bei 100° C. auszutreiben, doch kann die Säure, ohne Zersetzung zu erleiden, im Luftbade auf 180—200° C. erhitzt werden.

Die Zuckervanillinsäure ist löslich auch in Alkohol, vollständig unlöslich dagegen, wie schon bemerkt, in Aether. Sie giebt mit Eisenchlorid keine Reaction; eine Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen schwach gelb. Die Salze der Säure sind mit Ausnahme des Bleisalzes leicht löslich in Wasser.

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche wird die an der Spitze dieser Mittheilung aufgeworfene Frage: Wie kommt es, dass die mittelst Kaliumpermanganat oxydirte Coniferinlösung nicht sofort nach dem Ansäuren, sondern erst nach längerem Erhitzen in saurer Lösung die dem angewandten Coniferin entsprechende Menge Vanillinsäure an den Aether abgiebt? in befriedigender Weise beantwortet; das Coniferin wird unter diesen Umständen zunächst zu Zuckervanillinsäure oxydirt, welche letztere erst bei längerem Erhitzen in saurer Lösung vollständig in Traubenzucker und Vanillinsäure zerfällt.

Das Entstehen von Zuckervanillinsäure aus dem Coniferin forderte dazu auf, durch eine entsprechend gemässigte Oxydation die Darstellung eines dem Helicin, der zuckersalicyligen Säure, analog zusammengesetzten Glucosids in der Coniferinreihe zu versuchen; wir haben eine derartige Verbindung, welche Zuckervanillinaldehyd genannt werden müsste, jedoch bislang nicht erhalten können.

Das Verhalten des Coniferins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat darf wohl einige Beachtung beanspruchen; es ist auffallend, dass in diesem Falle nicht die im freien Zustande so leicht veränderliche Zuckergruppe, sondern der, wenn isolirt, weit beständigere aromatische Atomcomplex zuerst angegriffen wird, und es liegt die Frage nahe, ob dieses Verhalten ein dem Coniferin eigenthümliches, oder allen Glucosiden gemeinsames ist.

Wir haben nach dieser Richtung zunächst das am besten untersuchte Glucosid, das Salicin, geprüft.

Lässt man auf eine verdünnte Salicinlösung Chamaeleonlösung einwirken, so tritt wie bei dem Coniferin sofort eine Ausscheidung von Manganesuperoxydhydrat ein; die davon abfiltrirte, auf ein geringes Volum verdampfte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit verändert Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht im Geringsten und scheidet, wenn man sie in der Kälte mit verdünnten Mineralsäuren versetzt, keine Salicylsäure ab. Erhitzt man dieselbe aber nach dem Ansäuren mit Salzsäure etc. nur einige Minuten, so krystallisirt beim

Erkalten Salicylsäure und die davon abfiltrirte Lösung giebt, nachdem man sie mit Alkali im Ueberschuss versetzt hat, mit Fehling'scher Lösung eine deutliche Zuckerreaction.

Schon diese Versuche zeigen, dass die Oxydation bei dem Salicin genau in derselben Weise wie bei dem Coniferin verläuft, d. h. dass auch Salicin durch Kaliumpermanganat zunächst in eine Glucosidsäure umgewandelt wird. Allein die entstehende Zuckersalicylsäure ist nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen so leicht löslich in Wasser und so leicht zersetzbar durch freie Säuren, dass es uns bislang nicht gelungen ist, sie in reinem Zustande zu gewinnen.

Wir beabsichtigen die Oxydationsversuche auch mit anderer Glucosiden fortzusetzen, um so zu einer definitiven Entscheidung der zuletzt aufgeworfenen Frage zu gelangen.

Bei den mit Salicin angestellten Versuchen sind wir von Hrn. U. Matsmoto aus Yeddo freundlich unterstützt worden und unterlassen wir nicht, demselben auch an dieser Stelle für die uns geleistete Hülfe unseren verbindlichen Dank zu sagen.

---

## 143. A. Steiner: Weiteres über die Wirkung des Ammoniaks und substituirter Ammoniake auf Knallquecksilber.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLVI; vorgetragen vom Verf.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Anilins auf Knallsäuresalze gemacht[1]); heute will ich auf diese Reaction theils berichtigend, theils erweiternd zurückkommen. Wie a. a. O. erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung des Anilins auf Knallquecksilber zwei Körper, von denen der eine in seinen Eigenschaften neutral ist und den Schmelzpunkt 149° besitzt, der andere dagegen eine Base darstellt und bei 146° schmilzt. Der letztere bei 146° schmelzende Körper ist ein diphenylirtes Guanidin; er existirt jedoch nicht frei im Reactionsprodukte, sondern ist darin, wie ein genaueres Studium der Reaction mich belehrte, in Form einer Quecksilberverbindung vorhanden.

Bei neuen Versuchen über diesen Gegenstand fand ich es zweckmässig, die stark roth gefärbte, halbfeste Reactionsmasse anstatt wie früher mit verdünnter Salzsäure auszukochen, mit Alkohol auszuziehen, wodurch die beiden Körper vollständig getrennt werden. Die Anwendung von Salzsäure, welche das Quecksilberdiphenylguanidin zu Diphenylguanidin und Quecksilberchlorid umsetzt, liess mich bei meinen früheren Versuchen die Bildung einer Quecksilberverbindung übersehen.

Der durch Alkohol vom Quecksilberdiphenylguanidin getrennte,

---

[1]) Diese Berichte VII, 1244.

neutrale Körper krystallisirt aus heissem Wasser in grossen Blättern, aus concentrirten Lösungen in langen Nadeln, und besitzt in vollkommen reinem Zustande den Schmelzpunkt 147°. Sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, die ihn beim Erhitzen in Kohlensäure, Ammoniak und Anilin zerlegt, charakterisirten ihn als Phenylharnstoff, eine Auffassung, welche durch die Analyse bestätigt wird:

| | Theorie. | | Versuch. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 61.7 | 61.57 | 61.58 | 61.59 |
| $H_8$ | 8 | 5.9 | 6.2 | 6.2 | 6.3 |
| O | 16 | 11.8 | — | — | — |
| $N_2$ | 28 | 20.6 | 21.2 | 20.6 | 20.4 |
| | 136. | | | | |

Beim Kochen seiner concentrirten wässerigen Lösung geht der Monophenylharnstoff theilweise unter Kohlensäure- und Ammoniak-Abspaltung in diphenylirten Harnstoff über; diese Umbildung erfolgt vollständig, wenn die Substanz auf 150° erhitzt wird. Der in Wasser völlig unlösliche Körper zeigte den Schmelzpunkt 235°; er wurde überdies durch die Analyse identificirt.

| | | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|---|
| $C_{13}$ | 156 | 73.6 | 73.33 |
| $H_{12}$ | 12 | 5.65 | 5.86 |
| $N_2$ | 28 | 13.2 | — |
| O | 16 | 7.55 | — |
| | 212 | 100.00. | |

Das Quecksilbersubstitutionsprodukt des Diphenylguanidins ist ein graues Pulver, das mit metallischem Quecksilber verunreinigt ist. Es lässt sich nur schwierig reinigen, da in kochendem Wasser nur Spuren davon löslich sind. In reinem Zustande ist es gelblich weiss. Durch heisse Salzsäure wird es in Quecksilberchlorid und salzsaures Diphenylguanidin zersetzt. Schwefelwasserstoff liefert die Base und Quecksilbersulfid.

Hieraus ergiebt sich, dass Monophenylharnstoff und Diphenylguanidin die wesentlichen Produkte der Einwirkung von Anilin auf Knallquecksilber sind.

Dies Resultat wurde bestätigt durch das Studium der Reactionsproducte, die Paratoluidin und Naphtylamin, so wie endlich wässriges Ammoniak aus dem Knallsilber entstehen lassen. Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche, so wie Betrachtungen, die sich an die gewonnenen Erfahrungen anschliessen, sollen an einem anderen Orte niedergelegt werden.

Hier will ich nur noch bemerken, dass das Produkt der Einwirkung von Paratoluidin auf Knallquecksilber analog der Reaction mit Anilin, aus Paratoluylharnstoff vom Schmelzpunkt 180° und Ditolyl-

guanidin besteht, dessen Schmelzpunkt bei 168° liegt. Letzteres findet sich gleichfalls als Quecksilbersubstitutionsprodukt vor, aus dem mittelst Salzsäure oder Schwefelwasserstoff die Base gewonnen wird. Beide Verbindungen wurden ebenfalls durch die Analyse identificirt.

Monotolnylharnstoff:

| | Theorie für $C_8H_{10}N_2O$. | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|
| C | 64.0 | 63.9 | 64.2 |
| H | 6.6 | 6.8 | 7.08. |

Für Ditolnylguanidin und sein Platinsalz sind gefunden worden

Ditolnylguanidin:

| | Theorie für $C_{15}H_{17}N_3$. | Versuch. |
|---|---|---|
| C | 75.3 | 75.06 |
| H | 7.1 | 7.4. |

Das Platinsalz von der Formel $(C_{15}H_{17}N_3, HCl)_2PtCl_4$ verlangt 22.17 pCt. Platin, gefunden wurde 22.15 pCt. Platin.

Naphtylamin wirkt ganz analog wie die beiden vorher angeführten Amine und giebt entsprechende Produkte.

Die Wirkung des Toluidins und Naphtylamins auf Knallquecksilber ist indessen bei weitem nicht so heftig, als die des Anilins. Die Reaction muss durch Erwärmen im Wasserbade eingeleitet werden, und verläuft dann vollkommen ruhig.

Wirkung des Ammoniaks auf Knallquecksilber. Angesichts der Bildung aromatischer Harnstoffe und Guanidin-Abkömmlinge aus Monaminen liess sich mit Sicherheit erwarten, dass aus Ammoniak Harnstoff und Guanidin *par excellence* entstehen würden. In der That konnten denn auch diese Körper im Reactionsprodukte nicht nur unzweideutig nachgewiesen, sondern aus demselben auch in grösseren Mengen erhalten werden.

Indessen zeigte sich doch auch ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung der aromatischen primären Amine und der des Ammoniaks auf das Knallquecksilber; denn während im ersteren Falle ausser substituirten Harnstoffen und Guanidinen nur noch Zersetzungsprodukte des Anilins beobachtet wurden, werden im letzteren Falle neben Harnstoff und Guanidin noch zwei Nitrokörper von hohen Molekulargewichten gebildet, von denen der eine besonders anziehende Eigenschaften besitzt. Knallquecksilber liefert mit Ammoniak einen Körper, den man sich aus zwei Knallsäuremolecülen entstanden denken kann, welcher an der Stelle von einem Quecksilberatom zwei Ammoniumgruppen enthält.

$$Hg\begin{cases} C(H_4N)NO_2CN \\ C(H_4N)NO_2CN \end{cases}$$

Dieser Körper erleidet im überschüssigen Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Zersetzung, indem sich Quecksilberoxyd ausscheidet. Momentan findet die Umbildung bei 60—70° statt. In der Lösung ist nun Harnstoff, Guanidin und zwei Nitrokörper, der eine als Quecksilbersalz, vorhanden; der Boden des Gefässes ist mit metallischem Quecksilber und Quecksilberoxyd bedeckt.

Durch Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade wird durch Zusatz von viel Wasser zu der Lösung zunächst das Quecksilbersalz des einen Nitrokörpers abgeschieden, wonach denn aus der abermals concentrirten, mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung der zweite Nitrokörper krystallisirt. Die Mutterlauge enthält den Harnstoff und das Guanidin; der erstere krystallisirt aus der noch weiter eingeengten Mutterlauge des Nitrokörpers, der letztere wird schliesslich als Goldverbindung gefällt.

Der Harnstoff wurde durch seine charakteristischen Reactionen mittelst Salpetersäure und Oxalsäure und überdies auch noch durch eine Verbrennung identificirt.

Das Guanidin war durch sein Goldsalz, das prachtvolle goldgelbe, lange Nadeln bildet, ausser Zweifel gesetzt. Zwei Goldbestimmungen gaben 49.2 und 48.98 pCt. Gold; die Theorie verlangt 49.3 pCt.

Die beiden Nitrokörper — der durch Schwefelwasserstoff aus dem Quecksilbersalz abgeschiedene und der durch Salzsäure aus der Lösung gefällte — unterscheiden sich in ihrem Aeusseren, insofern der erstere amorph ist, der letztere aber in kleinen Nadeln krystallisirt; indessen haben beide genau dieselbe Zusammensetzung, nämlich $C_7 H_{13} N_{11} O_8$. Beide sind Nitroverbindungen, wie sich durch ihre Ueberführung in Chlorpikrin erkennen lässt. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus nachstehenden Zahlen:

Nitrokörper aus dem Quecksilbersalz:

| | Theorie. | | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 28.1 | 28.2 | — |
| $H_{13}$ | 13 | 4.3 | 4.5 | — |
| $N_{11}$ | 154 | 51.6 | 51.9 | 51.6 |
| $O_8$ | 48 | 16.0 | — | — |
| | 299 | 100.0. | | |

Nitrokörper in Nädelchen krystallisirt:

| | Theorie. | | Versuch. |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 28.1 | 28.07 |
| $H_{13}$ | 13 | 4.3 | 4.58 |
| $N_{11}$ | 154 | 51.6 | 51.6 |
| $O_8$ | 48 | 16.0 | — |
| | 299 | 100.0. | |

In naher Beziehung zu diesen beiden Nitrokörpern steht ein dritter, welcher sich bildet, wenn Knallquecksilber mit Ammoniak unter Anwendung von Druck bei 70° zerlegt wird. Bei dem Versuch wurde das Knallquecksilber entweder in Röhren oder in einem Autoclaven mit Ammoniak eingeschlossen und etwa 3 Stunden im Wasserbade digerirt. Die Operation ist eine durchaus ungefährliche.

Der unter Druck entstehende Nitrokörper hat die Zusammensetzung $C_6 H_{11} N_9 O_3$, unterscheidet sich also von den beiden anderen nur dadurch, dass er die Elemente von einem Molecül Cyanamid weniger enthält.

$$C_7 H_{13} N_{11} O_3 - CN_2 H_2 = C_6 H_{11} N_9 O_3.$$

Neben diesem Körper entstehen gleichfalls Harnstoff und Guanidin und eine der beiden schon oben angeführten Nitroverbindungen, diejenige nämlich, welche sich als Quecksilbersalz ausscheidet.

Die Analyse des unter Druck gebildeten Nitrokörpers führt zu folgenden Zahlen:

| | Theorie. | | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | 72 | 28.02 | 25.2 | 28.3 |
| $H_{11}$ | 11 | 4.3 | 4.6 | 4.7 |
| $N_9$ | 126 | 49.03 | 49.01 | 49.8 |
| $O_3$ | 48 | 18.6 | — | — |
| | 257 | 100.0. | | |

Die Formel $C_6 H_{11} N_9 O_3$ drückt zugleich das Moleculargewicht des Körpers aus, wie aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht:

| | Theorie. | | Versuch. I. | Versuch. II. | Versuch. III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | 72 | 15.3 | 15.4 | — | — |
| $H_9$ | 9 | 1.8 | 1.7 | — | — |
| $N_9$ | 126 | 26.3 | — | — | — |
| $O_3$ | 48 | 10.2 | — | — | — |
| $Ag_2$ | 216 | 45 8 | — | 45.7 | 45.57 |
| | 471 | 100.0. | | | |

Der Körper, welcher in schönen, langen, weissen Nadeln anschiesst, ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung ist neutral, gleichwohl bildet derselbe mit den meisten Metallen schön krystallisirte Salze. Versuche seine Zersetzungsproducte zu erforschen führten bisher zu keinem Resultat. Verdünnte Salzsäure zersetzt ihn bei 150° vollständig in Kohlensäure und Ammoniak; ebenso Wasser unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Rauchende Salzsäure scheint ihn nicht zu verändern.

Die nahe Beziehung dieses Körpers zu den beiden andern ist nicht zu verkennen, und es ist wahrscheinlich, dass er sich aus dem

krystallisirten Körper $C_7 H_{13} N_{11} O_3$ durch Abspaltung von Cyanamid, das unter Aufnahme von Ammoniak in Guanidin übergeht, bildet. Darüber, so wie über die Natur dieser Körper müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Bemerkenswerth ist es, dass in den Versuchen mit aromatischen Monominen, Verbindungen, welche den beschriebenen Nitrokörpern analog waren, bis jetzt nicht erhalten werden konnten, obwohl ich kaum zweifle, dass sie sich ebenfalls bilden; jedenfalls scheint ein quantitativer Versuch darauf hinzuweisen. Es lieferten nämlich 10 g. Knallquecksilber und 13 g. mit Alkohol verdünntes Anilin 2.2 g. Phenylharnstoff, während der Theorie nach, wenn aus ein Mol. Knallquecksilber ein Mol. Phenylharnstoff entstände, 4.79, also gerade die doppelte Menge hätte erhalten werden müssen. Dies erklärt sich, wenn man die Umbildung des oben angeführten Ammoniumquecksilberfulminats in Betracht nimmt.

$$\begin{matrix} C(NH_4)(NO_2)(CN) \\ Hg \\ C(NH_4)(NO_2)(CN) \end{matrix} + 2H_3N = HgO + CH_4N_2O + CH_5N_3 + CH(NH_4)(NO_2)CN.$$

Aus der zweiten Hälfte des Doppelmoleküls kann kein Harnstoff gebildet werden, weil das Mittel, die zweite Nitrogruppe zu reduziren, fehlt. Diese zweite Hälfte des verdoppelten Knallsäuremoleküls giebt nun zur Bildung der beobachteten Nitroprodukte Anlass. Bei der phenylirten Knallsilberverbindung verläuft die Zerlegung offenbar in ähnlicher Weise; der Antheil jedoch, welcher in dem vorhergehenden Falle die Nitroverbindungen liefert, wird jetzt in andere Umbildungen verwickelt und findet sich in der Form, theils von Oxydationsprodukten, theils von Cyanverbindung des Anilins wieder. Es ist wahrscheinlich eins dieser secundären Zersetzungsprodukte gewesen, welches ich bei bei meinen früheren Versuchen über die Einwirkung des Anilins auf das Knallquecksilber in Händen gehabt habe; die endgültige Entscheidung dieser Frage muss indessen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

---

## 144. H. Weppen: Zur Bildung des Kermes.

(Eingegangen am 12. April.)

Im zweiten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte finde ich (S. 119) eine Correspondenznotiz aus Paris, nach welcher von Terreil eine Reihe von Versuchen über die Bildung des Kermes angestellt worden ist. Die Resultate dieser Versuche waren mir höchst auffallend, da sie mit älteren Angaben, sowie mit eigenen Erfahrungen, die ich in der pharmaceutischen Praxis zu sammeln Gelegenheit hatte, in directem Widerspruche stehen.

Ich komme erst jetzt nach Jahresfrist auf den Gegenstand zurück, weil mir erst vor Kurzem das Journal *de Pharmacie et de Chimie* zur Hand gekommen ist, worin sich im Februarheft 1874, S. 131 ein eingehenderes Referat über Terreil's Arbeit findet. Die Originalabhandlung im *Bulletin de la société chimique de Paris* (No. 5) 1874 ist mir leider nicht zugänglich gewesen.

Ferreil behauptet auf Grund seiner Versuche (l. c.), dass zur Kermesbereitung auf nassem Wege nur Natriumcarbonat, nicht auch Kaliumcarbonat angewendet werden könne, da letzteres auf Schwefelantimon gar nicht einwirke. In allen Fällen, in welchem auch Terreil durch Anwendung von Kaliumcarbonat mehr oder weniger grosse Mengen von Kermes erhielt, soll dies nach ihm einem entsprechenden Gehalt des Kaliumcarbonats an Natriumcarbonat zuzuschreiben sein. Wandte er ganz reines Kaliumcarbonat an — aus dem Sulfat mit Barythydrat und nachfolgender Behandlung mit Kohlensäure erhalten — so entstand keine Spur von Kermes. Die ältere Vorschrift von La Ligerie und Simon aber fordert zur Kermesbereitung auf nassem Wege ausdrücklich Kaliumcarbonat. Nach Terreil's Versuchen müsste demnach das vor ihnen und nach ihnen von vielen Anderen verwandte Kaliumcarbonat ganz beträchtliche Mengen von Soda enthalten haben.

Nicht nur dass es an und für sich von Interesse wäre, ein durchaus verschiedenes Verhalten der beiden Carbonate Schwefelantimon gegenüber constatirt zu haben, es würde die Sache für den Analytiker noch die Bedeutung haben, dass dadurch leichter und schärfer als auf irgend eine andere Weise Natriumcarbonat in der Pottasche nachgewiesen werden könnte und eine Methode gegeben wäre, das erstere in einem Gemenge von beiden quantitativ zu bestimmen, ein Umstand, auf welchen auch Terreil ausdrücklich hinweist. Theils aus diesem Grunde, theils um zu erfahren, ob unsere Kenntniss von der Kermesbildung wirklich einen lange übersehenen Irrthum eingeschlossen habe, sah ich mich veranlasst, Terreil's Angaben sorgfältig zu prüfen.

Ich habe Schwefelantimon mit Lösungen von gereinigter Pottasche sowohl als von reinem, aus Weinstein dargestellten Kaliumcarbonat gekocht. Ich erhielt in beiden Fällen leicht ansehnliche Mengen von Kermes. Die vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeiten gaben, zum zweiten Male mit dem rückständigen Schwefelantimon gekocht, neue Mengen von Kermes, ganz wie wir dies nach den älteren Angaben wissen. Die erhaltenen Quantitäten waren in beiden Fällen fast gleich. Genau lassen sich dieselben schwer feststellen, weil schon während des Filtrirens auf dem Filter beim Erkalten sich mehr oder weniger Kermes ausscheidet.

Ein dritter Versuch wurde mit Kaliumcarbonat angestellt, das genau in der von Terreil geforderten Weise dargestellt war. Ich

bin dabei mit grosser Vorsicht verfahren. Das in den Apotheken vorräthige, als rein anzusehende oder doch nur Spuren von Verunreinigungen enthaltende Kaliumsulfat wurde umkrystallisirt. Die beim langsamen Krystallisiren sich ausscheidenden ersten Portionen des Salzes wurden zu Pulver gerieben und mehre Male mit kaltem Wasser abgewaschen, um jede Spur von Mutterlauge zu entfernen und aus diesem ganz reinen Salze wurde das Kaliumcarbonat durch Fällen mit Barythydrat und Einleiten von Kohlensäure erhalten. Auch die Lösung dieses reinsten Salzes gab, mit Schwefelantimon gekocht, wie ich erwartet hatte, Kermes nicht mehr und nicht weniger als in den beiden ersten Versuchen. In allen dreien wurden nämlich nach zweimal wiederholtem Kochen annähernd 20 pCt. vom angewandten Schwefelantimon erhalten.

Darnach muss ich als feststehend annehmen, dass es mit den älteren Angaben über Kermesbildung seine völlige Richtigkeit hat, dass Kalium- wie Natriumcarbonat in ganz gleicher Weise auf Schwefelantimon reagiren. Es soll damit nicht geleugnet werden, dass die Ausbeute an Kermes bei Anwendung von Soda eine grössere ist. Es erklärt sich dies einfach aus dem Umstande, dass die Sodalösung resp. das gebildete Sulfosalz nicht die Fähigkeit besitzt, soviel Kermes in Lösung zu halten als die Kalilösung.

Selbstverständlich muss ich auch verneinen, dass es möglich sei, durch eintretende Kermesbildung einen Gehalt von Natron im Kaliumcarbonat nachzuweisen, resp. das erstere auf diese Weise zu bestimmen.

Terreil hat auch noch Versuche angestellt über die Einwirkung der alkalischen Erden, Baryt, Strontian, Kalk auf Schwefelantimon und ist zu dem Ergebniss gekommen, dass die ersteren beiden Schwefelantimon ganz intakt lassen, während Kalkhydrat zersetzend wirken soll. Auch diese Behauptungen sind nicht richtig, wie meine eigenen Versuche beweisen.

Ueberschüssiges Barythydrat in Lösung kurze Zeit hindurch mit Schwefelantimon gekocht lässt auch nicht eine Spur desselben unverändert. Es scheidet sich schon während des Kochens reichlich missfarbiger Kermes aus, die Lösung enthält reichlich Bariumantimonsulfosalz und lässt nach dem Filtriren beim Erkalten neue, aber nur geringe Mengen von Kermes fallen.

Strontianhydrat reagirt schwieriger, ist aber keineswegs ohne Einwirkung auf Schwefelantimon. Es bildet sich Strontiumantimonsulfosalz. Nach dem Filtriren liess diese gelbe Lösung eine ganz geringe Menge eines chromgelben Körpers niederfallen, wie ihn Terreil (l. c.) bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Schwefelantimon erhalten hat.

Nur in Bezug auf das Verhalten der Kalkmilch gegen Schwefelantimon kann ich Terreil beipflichten. Die Einwirkung geht in der

That leicht von statten, aber nicht so leicht und nicht so vollständig wie beim Baryt, wahrscheinlich auch noch weniger leicht als beim Strontian, wenn man nur mit gleichen Mengenverhältnissen operirt, was bei meinen Versuchen nicht der Fall war, ich wandte viel weniger Strontianhydrat an. Doch kann ich dies dahin gestellt sein lassen, da es mir nur darauf ankam, darzuthun, dass auch Strontian durchaus nicht ohne Einwirkung ist. Aus der Lösung des gebildeten Calciumantimonsulfosalzes erhielt ich nach dem Filtriren und Erkalten sofort eine beträchtliche Menge dunkelbraun aussehenden Kermes, während Terreil nur eine geringe Ausscheidung eines chromgelben Körpers wahrnahm und die Beobachtung machte, dass sich das Sulfosalz erst allmählich durch Einwirkung der Luft und Kohlensäure zersetzt.

Markoldendorf, im März 1875.

---

## 145. Peter Griess: Ueber Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Schon vor etwa 2 Jahren habe ich angegeben[1]), dass die beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode entstehende Nitrobenzoësäure nicht homogen sei, sondern dass sie aus einem Gemische von Ortho- und Metanitrobenzoësäure[2]) bestehe. Die Trennung beider Säuren konnte ich leicht durch Behandlung ihrer Bariumsalze mit Wasser, worin sie eine sehr ungleiche Löslichkeit zeigen, bewerkstelligen. Den Schmelzpunkt der dem sehr schwer löslichen Bariumsalz entsprechenden Metanitrobenzoësäure, welche bei der in Rede stehenden Reaction stets in bei weitem überwiegender Menge entsteht, fand ich bei 140°, also nahezu bei derselben Temperatur wie Hr. Naumann, welcher dafür 141° angiebt. Ganz kürzlich hat nun Hr. Fittica in diesen Berichten (VIII, 252) einen sehr wichtigen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er unter anderm auch darzuthun sucht, dass eine Nitrobenzoësäure mit diesem Schmelzpunkte, als einheitliche Verbindung, nicht existire, sondern dass das, was man bisher dafür gehalten habe, ein Gemisch sei von zwei isomeren Nitrobenzoësäuren, von denen die eine bei 125°, die andere aber bei 175° schmelze. Schon seit einer Reihe von Jahren habe ich mich in ziemlich ausgedehnter Weise mit den Abkömmlingen, besonders der Metanitrobenzoësäure, bez. der ihr entsprechenden Amidosäure, beschäftigt, und es sind die Resultate meiner Untersuchungen, wie ich wohl behaupten darf, vielfach zu Schlussfolgerungen bezüglich der Erklärung gewisser

[1]) Journal für practische Chemie. Neue Folge 6, 384.
[2]) Ich bediene mich in dieser Abhandlung der Fittig'schen Nomenklatur.

Isomeriefälle der Benzolderivate benutzt worden. Natürlich ging man dabei von der Voraussetzung aus, dass die mir als Ausgangspunkt dienende Metanitrobenzoësäure wirklich auch ein einheitliches Produkt war, indem ja ohne diese Bedingung alle die erwähnten Schlussfolgerungen vollständig werthlos sein mussten. Obwohl ich nun, wie ich glaube, die Wichtigkeit dieses Punktes bei meinen Untersuchungen nie ausser Acht gelassen habe, so muss mich doch die mit so grosser Sicherheit aufgestellte Behauptung des Hrn. Fittica, bezüglich der Nichtexistenz der Metanitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 140—141°, nicht wenig beunruhigen, weshalb ich es sofort unternahm, die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu prüfen. Ich habe zu diesem Zwecke eine grössere Menge von mir für rein gehaltene Metanitrobenzoësäure, die genau bei 141° schmolz, wiederum in das Bariumsalz übergeführt, und dieses dann noch viermal aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, und zwar so, dass die Mutterlaugen, welche bei den einzelnen Krystallisationen abfielen, bei Seite gestellt wurden. Die ursprüngliche Quantität des Bariumsalzes war auf diese Weise auf ungefähr ¼ zusammengeschrumpft. Ich habe dann aus diesem Reste die Nitrobenzoësäure wieder in Freiheit gesetzt, sie darauf in viel heissem Wasser gelöst, dann erkalten lassen und nun von den erhaltenen Krystallen den Schmelzpunkt bestimmt. Er wurde wie zuvor bei 141° gefunden, und bei ganz derselben Temperatur schmolz auch diejenige Portion der Säure, welche beim Einengen der Mutterlauge gewonnen wurde, aus welcher sich die Krystalle ausgeschieden hatten. Auch durch noch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist [1]) wurde keine Veränderung des Schmelzpunktes bewirkt. Schliesslich habe ich auch noch die oben erwähnten Mutterlaugen, welche sich beim viermaligen Umkrystallisiren des Bariumsalzes gebildet hatten, gemeinschaftlich eingedampft, und auch daraus die Säure wieder abgeschieden und deren Schmelzpunkt bestimmt. Ich fand ihn in allen Fällen bei 141°.

Man wird mir zugestehen, dass die hier mitgetheilten Thatsachen mich zu dem Schlusse berechtigen, dass die Behauptung des Hrn. Fittica, nach welcher eine Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 141° als einheitliche Verbindung nicht existire, nicht wohl haltbar ist, dass sie aber im Gegentheil die von Hrn. Naumann und mir bezüglich dieser Säure gemachten Beobachtungen vollkommen bestätigen [2]).

---

[1]) Man erhält sie auf diese Weise in kleinen, dicken, beinahe würfelartig aussehenden Täfelchen. Aus heissem Wasser schiesst sie dagegen in dünnen, zarten, vierseitigen Blättchen an.

[2]) Sehr beweisend für meine Ansicht ist auch noch das Nachstehende. Hr. H. Salkowski hat die Nitroanissäure durch Behandlung mit Ammoniak in Nitroparamidobenzoësäure übergeführt. Er hat diese dann in Nitroparadiazobenzoësäure verwandelt, und letztere darauf durch Kochen mit Alkohol zersetzt, wobei er Meta-

Welcher Natur übrigens die beiden von Hrn. Fittica erhaltenen Nitrobenzoësäuren von den Schmelzpunkten 125 und 175° sind, darüber mich auszusprechen, würde ich vorläufig für vermessen halten, und zwar um so mehr, da Hr. Fittica sich selbst erst noch eine weitere Bestätigung seiner, diese Säuren betreffenden Versuche vorbehalten hat. Vielleicht aber erweise ich Hrn. Fittica einen Dienst, wenn ich ihn auf folgende Thatsache aufmerksam mache.

Ich habe nämlich neuerdings gefunden, dass beim Nitriren der Benzoësäure nach der Gerland'schen Methode [1]), neben Meta- und Orthonitrobenzoësäure, auch noch Paranitrobenzoësäure, obwohl nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge, gebildet wird. Die Trennung dieser letzteren von ihren beiden Isomeren bietet durchaus keine Schwierigkeiten dar. Man versetzt das Gemisch der drei Nitrosäuren mit beiläufig der zwanzigfachen Menge Wasser, erhitzt zum Kochen und neutralisirt mit Barythydrat. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen metanitrobenzoësaurem Barium abfiltrirt, die die Bariumsalze der beiden andern Säuren enthaltende Mutterlauge bis fast zur Trockene verdampft, und der Rückstand dann mehrmals mit geringen Mengen Wasser ausgezogen, wodurch das vorhandene Orthonitrobenzoësaure Barium mit Leichtigkeit aufgenommen wird, während paranitrobenzoësaures Barium, natürlich noch gemengt mit metanitrobenzoësaurem Barium, ungelöst bleibt. Wird nun das Gemisch dieser beiden letzten Salze noch einmal in etwa der zwanzigfachen Menge heissem Wasser gelöst, und nach dem Erkalten und Abfiltriren des auskrystallisirten metanitrobenzoësauren Bariums die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Paranitrobenzoësäure sofort als weisse, krystallinische Masse ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann sie leicht von den letzten Resten der noch beigemengten beiden andern Nitrosäuren, und auch von etwa gegenwärtiger, unveränderter Benzoësäure, befreit werden, indem sie darin bei weitem schwerer löslich ist, als irgend eine dieser beiden Säuren. Auch durch Alkohol kann diese Trennung bewirkt werden.

Ich habe die so dargestellte Paranitrobenzoësäure, nach noch weiterer, sorgfältiger Reinigung, direct mit der durch Oxydation des festen Nitrotoluols erhaltenen Nitrosäure verglichen und sie in jeder Beziehung genau übereinstimmend gefunden. Beide Säuren krystallisirten in denselben länglichvierseitigen Blättchen, oder auch in kurzen, sechsseitigen, kleinen Prismen, die dieselbe Löslichkeit in Wasser zeigten, ebenso bitter schmeckten und genau bei derselben Temperatur

---

nitrobenzoësäure erhielt, deren Schmelzpunkt er ebenfalls bei 140° fand. (Ann. Ch. u. Ph. 178, 61).

[1]) Ich habe dabei stets auf 1 Theil Benzoësäure, 2 Theile Salpeter und 3 Theile englische Schwefelsäure genommen.

(233°) schmolzen[1]). Ich habe auch noch die Bariumsalze beider Säuren dargestellt und auch zwischen ihnen nicht den geringsten Unterschied beobachten können. Ich erhielt sie beide in sehr kleinen, etwas gelblich gefärbten, glänzenden Prismen, welche von heissem Wasser ziemlich leicht, von kaltem aber ziemlich schwer aufgenommen wurden.

Das Bariumsalz der nach meiner Methode erhaltenen Säure habe ich der Analyse unterworfen, und es nach der Formel $(C_7H_4NO_2O_2)_2Ba + 5H_2O$ zusammengesetzt gefunden.

0.483 Gr. zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 140° = 0.078 Gr. Wasser und gaben 0.170 Gr. kohlensaures Barium.

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2$ | 332 | — | — |
| Ba | 137 | 29.21 | 29.18 |
| $5H_2O$ | 90 | 16.10 | 16.15. |
| | 559 | | |

Das Bariumsalz der Paranitrobenzoësäure aus Nitrotoluol wurde bereits von Wilbrand und Beilstein[2]) analysirt. Sie fanden dafür genau dieselbe Formel.

Schliesslich habe ich auch noch die von mir aus Benzoësäure dargestellte Paranitrobenzoësäure in die entsprechende Amidosäure übergeführt. Ich erhielt dieselbe in langen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, weissen, glänzenden Nadeln von schwach saurem Geschmack, deren Schmelzpunkt bei 184° lag. Für die Paramidobenzoësäure aus Nitrotoluol geben Wilbrand und Beilstein 186—187° als Schmelzpunkt an. Ich erwähne noch, dass ich den Schmelzpunkt der aus der oben erwähnten, reinen Metanitrobenzoësäure dargestellten Metamidobenzoësäure, in Uebereinstimmung mit mehreren andern Chemikern, bei 172—174° gefunden habe.

[1]) Nach Fischer liegt der Schmelzpunkt der Paranitrobenzoësäure bei 240°, nach Mills bei 236—240°. Unter Wasser schmilzt sie bekanntlich nicht, wogegen dieses mit Ortho- und Metanitrobenzoësäure der Fall ist.

[2]) Ann. Ch. und Ph. Bd. 128.

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

(Eingegangen am 12. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### XXIV. Zur Kenntniss des Oxyanthrachinons und des Alizarins.

In einer vorläufigen Notiz theilte ich vor einiger Zeit (diese Ber. VIII, 157) mit, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Willgerodt aus einer Alizarinpaste No. 1 aus der Fabrik von Meister, Lucius & Brüning in kleinen Mengen eine neue Substanz erhalten habe, welche wir nach einer vorläufigen Untersuchung als ein Dioxychinon des Chrysens ansprachen. — Wenn wir nach den früheren Untersuchungen der HH. Liebermann, Schunk, Perkin, Reverdin und Kopp (diese Ber. IV, 108 — 359 — 887 — 978) und nach den ausführlichen Mittheilungen der HH. Gräbe und Liebermann (Lieb. Ann. 160, 141) auch von vorn herein vermuthen mussten, in diesem Körper Oxyanthrachinon unter Händen zu haben — und so war es, abgesehen von den a. a. O. angeführten Analysen, namentlich der über 300° C. liegende Schmelzpunkt unserer Substanz, der uns veranlasste, dieselbe für vom Oxyanthrachinon verschieden zu betrachten. Denn nach der Angabe von Boettger und Petersen (diese Ber. VI, 19) soll der Schmelzpunkt des Oxyanthrachinons bei 202° C., nach den neueren Untersuchungen von Baeyer und Caro (diese Ber. VII, 970) dagegen bei 268—271° C. liegen.

Bei eingehenderer Untersuchung haben wir nun aber gefunden, dass die von uns erwähnte Verbindung doch nichts Anderes als Oxyanthrachinon ist, denn bei neuerdings angestellten Analysen, zu denen ein mehrfach und sorgfältig gereinigtes Präparat verwendet wurde, ergab sich ein Kohlenstoffgehalt von 75 pCt. und ein Wasserstoffgehalt von 4.2 pCt., während die Formel des Oxyanthrachinons 75 pCt. C und 3.6 pCt. H verlangt. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat bei einer Temperatur von 180—200° C. gelang es uns leicht, kleine Mengen in Alizarin überzuführen, und bei der Destillation mit Zinkstaub wurde Anthracen mit dem Schmelzpunkt 208° (uncorrig.) erhalten. — Ferner haben wir eine Dinitrophenylverbindung durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Dinitrophenylchlorür dargestellt, welche bei der Analyse

61.3 pCt. C
2.9 pCt. H
7.4 pCt. N

ergab: Zahlen, die mit einem Derivat des Chrysazarins nicht wohl in Einklang gebracht werden können; dagegen für den Dinitrophenyläther des Oxyanthrachinons sehr genau stimmen; denn die Formel $C_6H_3(NO_2)_2C_{14}H_7O_3$ verlangt

61.5 pCt. C
2.5 pCt. H
7.1 pCt. N.

Bei wiederholter Schmelzpunktbestimmung des gereinigten Oxyanthrachinons fanden wir, denselben mit dem Normalthermometer des hiesigen Instituts bestimmt, sogar noch höher liegend als früher angegeben wurde, nämlich bei 323° C. Wenn wir nun auch mit demselben Thermometer den Schmelzpunkt eines Anthracens bei 210° C. und den eines Anthrachinons bei 273° C. fanden, so wollen wir es doch nicht unterlassen, für die Temperatur 323° einen Vorbehalt zu machen, da für diese hohen Temperaturen absolut genaue und sichere Thermometer schwer zugänglich sind, doch werden wir in kürzester Zeit mit einem zuverlässigen Instrument diese Lücke auszufüllen suchen. — Jedenfalls liegt der Schmelzpunkt über 300° C., also weit höher als er von den Herren Baeyer und Caro angegeben wurde.

Als wir die durch Schmelzen unseres Oxyanthrachinons erhaltene Substanz, die in allen ihren Eigenschaften auf Alizarin hinwies, behufs ihrer Identificirung mit letzterem auf ihren Schmelzpunkt prüften, waren wir nicht wenig überrascht, denselben, abweichend von allen bis jetzt über das Alizarin gemachten Angaben, über 280° C. liegend zu finden. — Wir haben in Folge dessen aus einer ganzen Reihe von Alizarinsorten (die wir theils der Güte des Hrn. Schaal aus der Alizarinfabrik des Hrn. Bayer, theils der Güte des Hrn. Pfeifer aus der „Alizarin- und Anilinfarbenfabrik" in Elberfeld verdanken, theils aus der Fabrik von Meister, Lucius & Brüning bezogen haben) reines Alizarin auf verschiedene Weisen dargestellt und dessen Schmelzpunkte, ob sie sublimirt oder aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt und somit selbst wasserhaltig waren, durchgehends bei 289—290° (NB. nach unserem Normalthermometer) liegend gefunden. Wenn wir nun auch hier wieder die Möglichkeit einer kleinen Fehlerquelle unseres Thermometers vor der Hand zugeben wollen, so kann doch kein Zweifel darüber bestehen, dass der Schmelzpunkt des Alizarins bis jetzt immer um ein Bedeutendes zu niedrig angegeben ist. — Nach einem genaueren Studium der Literatur des Alizarins sind wir übrigens zu der Ueberzeugung gekommen, dass der Schmelzpunkt dieses sonst so vielfältig studirten Körpers merkwürdiger Weise eigentlich niemals bestimmt worden ist, sondern dass die Angaben, die ihn auf 215° C. legen, von einem Versehen herrühren dürften, welches durch die Mittheilung Schunks aus dem Jahre 1848 veranlasst ist, vergl. Ann. Chem. Pharm. 66, 174, wo es heisst: „Bei 215° beginnt das Alizarin zu sublimiren."

Schliesslich möchten wir erwähnen, dass wir auch den Dinitrophenyläther des Alizarins dargestellt haben, der durch Erhitzen von

überschüssigem Dinitrophenylchlorür (Dinitrochlorbenzol) mit Kaliumalizarat leicht entsteht und die Zusammensetzung

$$C_6 H_3 (NO_2)_2 C_{14} H_7 O_4 = C_{14} H_6 O_2 \begin{matrix} OH \\ OC_6 H_3 (NO_2)_2 \end{matrix}$$

hat.

Gefunden: 58.7 pCt. C, 3.0 pCt. H, 7.1 pCt. N.
Berechnet: 59.1 pCt. C, 2.45 pCt. H, 6.9 pCt. N.

Mit der Untersuchung dieser Verbindung und ihrer Umsetzungen sind wir gegenwärtig beschäftigt.

## XXV. Ueber Schwefelverbindungen der Isopropylreihe.

Die Untersuchungen über den Thioisopropylalkohol und die Isopropylsulfonsäure, von denen ich schon früher (diese Ber. V, 659) Mittheilung machte, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kühtze weiter fortgesetzt.

Der Thioisopropylalkohol wird aus dem Isopropyljodid in reichlicherer Menge erhalten, wenn man das letztere mit wässriger Kaliumsulfhydratlösung unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt, als wenn man, wie früher angegeben, eine alkoholische Kalilösung, die mit $SH_2$ gesättigt ist, angewendet. In letzterem Fall erhält man, wie ich damals hervorhob, neben dem Thioalkohol immer bedeutende Mengen eines höher siedenden Produktes, welches wir jetzt als Isopropylsulfid erkannt haben.

Der Thiopropylalkohol ist leichter als Wasser und in diesem in geringer Menge löslich; von Alkohol und Aether wird er in jedem Verhältniss aufgenommen.

Gefunden: 47.3 pCt. C, 10.8 pCt. H, 41.9 pCt. S.
Berechnet: 47.3 pCt. C, 10.5 pCt. H, 42.1 pCt. S.

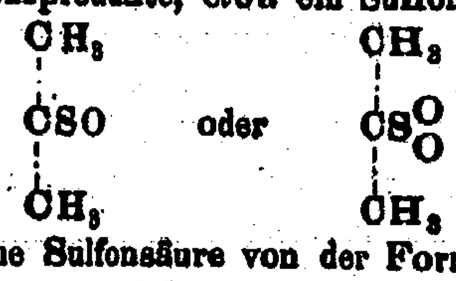
Durch Oxydation mittelst Chromsäure — die in solcher Menge angewandt wurde, dass auf ein Mol. des Thioalkohols gerade ein oxydirendes Sauerstoffatom kam — das einfache Thioaceton darzustellen, ist uns trotz vieler Versuche nicht gelungen. Es bildet sich allerdings dabei ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_3 H_6 S$:

Gefunden: 48.5 pCt. C, 8.2 pCt. H
48.4 pCt. C, 8.3 pCt. H.
Berechnet: 48.6 pCt. C, 8.1 pCt. H.

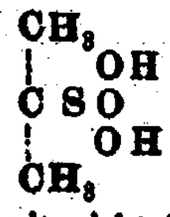
Diese Verbindung siedet aber weit über 100° C. und besitzt nicht die Eigenschaften der gewöhnlichen Acetone. Wir fanden den Siedepunkt bei 165—170° C. liegend, hatten aber so geringe Mengen für diese Bestimmung zur Verfügung, dass wir kein grosses Gewicht auf die Genauigkeit derselben legen können. Ich hege keinen Zweifel, dass diese durch Oxydation aus dem Thioisopropylalkohol erhaltene Substanz identisch ist mit der von Wislicenus entdeckten Verbin-

dung (Zeitschrift Chem. 1869, 324), welche er Duplosulfaceton[1]) genannt hat. Wislicenus fand den Siedepunkt bei 180° C.

Bei der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure geht das Duplothioaceton unter ähnlichen Erscheinungen wie der Thioisopropylalkohol — indem vorübergehend eine tiefdunkelrothe Färbung eintritt — in Isopropylsulfonsäure über. Meine Vermuthung, dass bei dieser Reaction andere Oxydationsprodukte, etwa ein Sulfonoxyd:



oder eine zweibasische Sulfonsäure von der Formel:



entstehen möchte, hat sich somit nicht bestätigt.

Das Isopropylsulfid: $(C_3H_7)_2S$, das, wie erwähnt, als Nebenprodukt erhalten wurde, siedet bei einer Temperatur von 116—120° C.

Gefunden: 60.8 pCt. C, 12.3 pCt. H.
Berechnet: 61.0 pCt. C, 11.9 pCt. H.

Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert es gleichfalls Isopropylsulfonsäure, dabei aber werden stets — und das ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Oxydation des Thioalkohols und des Duplothioacetons — beträchtliche Mengen von Oxalsäure gebildet; während natürlich auch hier immer Schwefelsäure entsteht.

Von der Isopropylsulfonsäure haben wir namentlich das Kupfer-, Blei-, Baryum- und Zinksalz näher untersucht und analysirt. Dieselben sind ebenso wie das Silbersalz und die Verbindungen mit den Alkalien in Wasser äusserst leicht löslich und kaum in deutlichen Krystallen zu erhalten.

Die Isopropylsulfonsäure selbst kann durch Eindampfen auf dem Wasserbad und Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, wie ich schon früher angegeben habe, im festen Zustand und zwar in Form einer strahlig-krystallinischen Masse erhalten werden, welche aber äusserst hygroskopisch ist und schnell an der Luft zerfliesst.

[1]) Ich möchte für diese Verbindung den Namen Duplothioaceton vorschlagen, da es praktisch sein dürfte, die Bezeichnung Thioverbindungen für solche Derivate zu gebrauchen, in welchen wir zweiwerthige Schwefelatome annehmen, während als Sulfo- oder Sulfonverbindungen nur solche Körper benannt werden, die wir als 4- oder 6-werthige Schwefelatome enthaltend betrachten.

## 147. Karl Heumann: Eine Entgegnung.

(Eingegangen am 17. April.)

In Poggendorff's Annalen, Bd. 514 p. 295, erkennt Herr R. Schneider mir vollständig das Recht zu, die Priorität meiner Versuche über die Zersetzung des Kupfersulfürs durch Silbernitrat zur Sprache zu bringen, indem er sagt: „Die erste in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft abgedruckte Notiz des Hrn. Heumann ist mir, wie ich offen bekenne, entgangen". Damit würde ich mich vollständig beruhigt haben; nun sucht aber Hr. Schneider verschiedene Umstände hervor, wodurch er uns nachträglich zu überzeugen bemüht ist, dass seine Arbeit doch nicht ganz werthlos für die Wissenschaft ist, was ja durchaus Niemand behauptet hatte.

Hr. Schneider bestrebt sich zunächst nachzuweisen, die Beobachtung, dass Kupfersulfür durch Silbernitratlösung in ein Gemenge von Schwefelsilber und metallischem Silber übergeführt wird, sei garnicht von mir zuerst gemacht worden, sondern von ihm, indem er im Jahre 1869 bewiesen habe, dass ein „complicirt zusammengesetztes Sulfosalz", welches Kupfersulfür als „näheren Bestandtheil" enthalte, mit Silberlösung ein Gemenge von Silber mit Schwefelsilber liefere. Dass diese Wirkung des „näheren Bestandtheils" doch durchaus nicht als massgebend für die Zersetzung des „isolirten" $Cu_2S$ angesehen werden kann, beweist Hr. Schneider selbst auf's Trefflichste, indem er in seinem Aufsatz sagt: „Ueber das Verhalten, welches Halbschwefelkupfer gegen Silbernitratlösung zeigt, hat Verfasser nirgends eine Angabe finden können". Und nun citirt Hr. Schneider seine eigene Arbeit aus dem Jahre 1869, um mir zu beweisen, dass er ja selbst schon lange jene Reaction entdeckt habe!

Wenn Hr. Schneider schliesslich mir einen Vorwurf daraus macht, dass ich jene Zersetzung nur qualitativ constatirte und nicht einmal eine Umsetzungsgleichung angab, so bedarf es wohl kaum eines Hinweises, dass besagte Reaction durchaus nicht der eigentliche Gegenstand meiner damaligen Abhandlung, sondern nur eine beiläufig gemachte Beobachtung war. Trotzdem würde ich die Zersetzungsgleichung beigefügt haben, wenn ich nicht von der chemischen Bildung jedes Lesers erwartet hätte, dass er im Stande ist, sich selbst eine so einfache Reactionsgleichung aufzustellen.

Da kein Grund vorliegt, dem entstandenen Schwefelsilber eine ungewöhnliche Zusammensetzung zu vindiciren, so ist jene Gleichung in der That fast selbstverständlich. Trotzdem enthält mein Notizbuch die Bemerkung: „Quantitativ zu controlliren". Durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, war ich noch nicht hierzu gelangt, als Hr. Schneider meiner Absicht zuvorkam — das Resultat seiner Untersuchung konnte nicht zweifelhaft sein. Wenn Hr. Schnei-

der sich dadurch verletzt fühlt, dass seine quantitative Controlle „mir eine willkommene Bestätigung“ ist, so lag eine solche Empfindlichkeit völlig ausser menschlicher Berechnung.

Was übrigens Hrn. Schneider's Schlussrede betrifft, so glaube ich, hat es noch niemals Anstoss erregt, wenn man das fast unzweifelhafte Ergebniss einer quantitativen Controlle als „eine willkommene Bestätigung“ (und nicht „kurzweg als eine Bestätigung“, wie Hr. Schneider tendenziös citirt) begrüsst.

Darmstadt, im April 1875.

---

## 148. A. Ladenburg: Ueber isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols.

(Eingegangen am 17. April.)

Vor einiger Zeit habe ich nachzuweisen versucht, dass nur drei isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols existiren können. Wenn ich auch, wie ich damals hervorhob, den Beweis nicht für absolut streng halte und augenblicklich mit weiteren experimentellen Belegen zum Nachweis dieses Satzes beschäftigt bin, so erscheint es mir doch jetzt schon unwahrscheinlich, dass gegen denselben sprechende Thatsachen aufgefunden werden könnten. Nun sind aber in der letzten Zeit von drei verschiedenen Forschern Mittheilungen erschienen, welche gerade nach dieser Richtung hin positive Behauptungen aufstellen.

Zunächst will Hlasiwetz aus dem Gentianin ein zweites Dioxybenzol dargestellt haben. Bei der bekannten Gewissenhaftigkeit und dem grossem Geschick dieses Forschers bin ich natürlich weit entfernt, die angegebenen Thatsachen irgendwie bezweifeln zu wollen, doch glaube ich, dass sie einer anderen Deutung fähig sind. Mir scheint nämlich dieses Dioxybenzol mit dem Hydrochinon identisch zu sein und ich finde die Beweise für meine Ansicht in Hlasiwetz' Abhandlung. Allerdings sind geringe Verschiedenheiten zwischen beiden Körpern von diesem Chemiker beobachtet, ich kann aber kaum zweifeln, dass diese bei näherer Untersuchung sich als zufällig erweisen werden.

Weiter hat dann Fittica kürzlich die Mittheilung der Entdeckung einer vierten Nitrobenzoësäure gemacht, doch genügt fast schon das Lesen der Abhandlung, um ihren wahren Werth zu erkennen. Dass ein Gegenstand, der schon so häufig und von so tüchtigen Forschern untersucht wurde, so unrichtig erkannt wäre, wie dies dort mitgetheilt wird, ist schon sehr auffallend, geradezu unbegreiflich aber wäre es, wie die so vielfach dargestellte Metanitrobenzoësäure 15° niedriger schmelzen und eine ganz andere Amidosäure liefern sollte, als bisher angenommen war, dass dagegen die bekannte Metamidobenzoësäure

aus einer bisher nicht dargestellten Nitrosäure gewonnen werden könnte. Immerhin aber schienen mir meine Zweifel über die Richtigkeit der Fittica'schen Angaben erst dann objectiven Werth zu erhalten, wenn ich mich durch besondere Versuche über die bei der Nitrirung der Benzoësäure entstehenden Produkte orientirt hatte. Dabei bin ich nun zu folgenden Resultaten gelangt. Die weitaus grösste Menge der Benzoësäure wird hierbei in Metanitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 141°.5 übergeführt und diese Säure lässt sich den Angaben Fittica's entgegen nicht wieder in zwei andere Säuren von den Schmelzpunkten 125° und 178° spalten. Als ich sie wieder in Barytsalz verwandelt hatte und dieses durch Umkrystallisiren in mehrere Theile zerlegt und aus jedem die Säure dargestellt hatte, fand ich den Schmelzpunkt derselben übereinstimmend 141° [1]). Neben dieser Säure entstehen noch Ortho- und Paranitrobenzoësäure, während die erstere bereits von Griess unter den Reactionsprodukten gefunden wurde. Dass auch Paranitrobenzoësäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoësäure entstehe, ist kürzlich von Erlenmeyer als eine von zwei Möglichkeiten ausgesprochen worden, um die auch diesem Forscher unrichtig erscheinenden Angaben Fittica's zu berichtigen.

Die Isolirung der Paranitrobenzoësäure bietet keine besondere Schwierigkeiten, es gelingt dieselbe sogar leichter als die der Orthonitrobenzoësäure, wenn man zur Trennung die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze benutzt. Aus den Mutterlaugen der ersten Kryatallisationen lässt sich durch H Cl eine Substanz abscheiden, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 232 — 235°, schmilzt und die Zusammensetzung von Nitrobenzoësäure besitzt (gef. C 50.47 und H 3.46 ber. C 50.30 und H 2.99); Paranitrobenzoësäure aus Paranitrotoluol schmilzt nach meinen Versuchen bei 233 — 237°, Erlenmeyer gab kürzlich 238° an.

Eine Nitrobenzoësäure von constantem Schmelzpunkt 178° — 179°, wie sie Fittica behauptet gefunden zu haben, liess sich nicht isoliren. Für mich ist es zweifellos, dass eine solche nicht existirt.

Limpricht hat offenbar eine andere Anschauung über Fittica's Mittheilung gehabt als ich, denn er liess sich durch dieselbe verleiten vorläufige Mittheilungen über vier isomere Brombenzolsulfosäuren zu machen. Einstweilen kann ich über die Berechtigung einer derartigen Angabe nichts weiter bemerken, halte aber die Thatsache nicht für festgestellt.

Schliesslich spreche ich Hrn. Krecke, der mich bei dieser Arbeit wesentlich unterstützte, meinen besten Dank aus.

Berlin, April 1875.

[1]) Vgl. hierzu die Mittheilung von Griess in diesem Hefte S. 526. W.

## 149. Aug Rautert in Mainz: Ueber die Darstellung schneeweisser Salicylsäure aus roher Salicylsäure.

(Eingegangen am 17. April.)

Bekanntlich hat die nach dem Kolbe'schen Verfahren dargestellte Salicylsäure keine rein weisse Farbe, sondern ist mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Auch die von F. vonHeyden in Dresden nach obigem patentirten Verfahren dargestellte und in den Handel gebrachte Salicylsäure bildet ein weissliches Pulver mit stark gelbem Stich, aus dem durch Umkrystallisiren ziemlich gefärbte Krystalle erhalten werden. Kolbe selbst giebt als einzige Methode schneeweisse Salicylsäure zu erhalten an, dass man die rohe Salicylsäure nach den bekannten Methoden in einen Aether verwandeln, diesen wieder durch Natronlauge zersetzen solle u. s. w.

Nun liegen aber die Siedepunkte sowohl des Aethyl- als auch des Methyläthers so hoch, dass sich bei dieser Temperatur bereits ein Theil der Salicylsäure zu zersetzen beginnt. Mir ist es wenigstens nie gelungen, nach dieser Methode mehr wie ein Viertel der ursprünglich angewandten Salicylsäure als chemisch reines Produkt zu gewinnen.

Bei der stets wachsenden Verwendung der Salicylsäure zu medicinischen und chirurgischen Zwecken wird daher ein Verfahren, nach welchem die Ausbeute viel erheblicher ist und fast die ganze Menge der vorhandenen Salicylsäure von ihrer färbenden Verunreinigung mit geringer Mühe und in kürzester Zeit getrennt und gewonnen werden kann, willkommen sein.

Die Salicylsäure kann bekanntlich nicht unzersetzt sublimirt werden. Sie zerfällt dabei in Kohlensäure und Carbolsäure. Dagegen verdunstet die Salicylsäure in einem Raume, der mit irgend welchem Gase oder Dampfe erfüllt ist, schon weit unterhalb ihres Siedepunktes, ja weit unterhalb ihres Schmelzpunktes. So lässt sie sich in den condensirten Dämpfen siedender, wässriger Lösung mit Leichtigkeit nachweisen und Salicylsäure, die man einem bis 100° C. erwärmten Luftstrome aussetzt, nimmt sehr rasch an Gewicht ab.

Ich benutzte diese Erscheinung zu dem nachstehend beschriebenen Verfahren der Reindarstellung der Salicylsäure und fand nach vielen misslungenen Versuchen, dass sich der überhitzte Wasserdampf am besten dazu eignet, die Salicylsäure zu verflüchtigen.

Ich liess mir zu diesem Behufe ein doppelwandiges, kupfernes Kesselchen machen und zwar auf die Weise, dass ich zwei kupferne Röhren von verschiedenem Durchmesser in einanderstecken und die Enden durch kupferne Scheiben mit Hartloth zulöthen liess. Der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren wurde durch eine passend angebrachte Oeffnung mit geschmolzenem Paraffin gefüllt, und in dieselbe Oeffnung ein Thermometer gesteckt um bei der Operation

die Temperatur stets beobachten zu können. Der innere Raum dieses doppelwandigen Kesselchens ist zur Aufnahme der rohen Salicylsäure bestimmt und es sind an demselben möglichst weit oben zwei Röhren angebracht. Das eine Rohr dient zum Zuführen des überhitzten Wasserdampfes, durch das andere, entgegengesetzte, wird das Kesselchen mit roher Salicylsäure beschickt und es dient dasselbe späterhin als Austrittsöffnung der mit Salicylsäure beladenen Wasserdämpfe. Man giebt diesem Rohre einen Durchmesser von mindestens 3 Centimetern, weil es sich sonst durch die übergehende Salicylsäure zu leicht verstopft. Das doppelwandige Kesselchen war bei meinen Versuchen so gross, dass ich fast ein Kilogramm roher Salicylsäure auf einmal in Arbeit nehmen konnte. An dieses letztere Rohr von mindestens 3 Cm. Weiter fügt man bei der Operation ein eben so weites, gerades Zinnrohr, welches seinerseits in einer Liebig'schen Kühlvorrichtung steckt, und stets kalt erhalten wird. An dem oberen Ende dieses Zinnrohres, da wo dasselbe mit dem kupfernen Kesselchen in Verbindung steht, löthet man ein kleines Bleiröhrchen mit Trichter an, durch welches man bei der Destillation beständig kaltes, destillirtes Wasser eintropfen lässt.

Ist der Apparat so vorgerichtet, so erhitzt man das kupferne Kesselchen bis das im Paraffin steckende Thermometer 170° C. zeigt. Alsdann lässt man durch das engere Rohr des inneren Raumes auf 170° C. überhitzten Wasserdampf eintreten. Man entwickelt diesen Dampf in einem etwa 2 Liter haltenden Glaskolben und leitet denselben zum Zwecke seiner Ueberhitzung durch ein langes, dünnes Bleirohr, welches in vielfachen Windungen in einem eisernen Topfe in auf 170° C. erhitztem Paraffin liegt. Sobald die rohe Salicylsäure die Temperatur des umgebenden Paraffinbades angenommen hat, was immer einige Zeit dauert, beginnt die Destillation derselben in Begleitung des durchströmenden, richtiger des über sie hinwegströmenden Wasserdampfes mit solcher Schnelligkeit, dass sich die Zinnröhre trotz des beständig eintropfenden Wassers in wenigen Augenblicken verstopfen würde, wenn man nicht in dieselbe eine Glasröhre oder besser noch ein gerissenes Stäbchen von gut ausgekochtem Tannenholze steckt, mittelst welchem man während der ganzen Operation durch die ganze Zinnröhre hindurch und bis in das Kesselchen hinein, hin und her fährt. Die Salicylsäure erscheint nun an dem unteren Ende des zinnernen Kühlrohres als ein dicker Brei von schneeweisser Farbe und wird in einem untergestellten Becherglase aufgefangen.

Gegen Ende der Operation steigert man die Temperatur der beiden Paraffinbäder bis auf 185° C. In etwa zwei Stunden ist der Process beendigt. In dem Kesselchen bleibt nur ein geringer, schwarzer, harziger Rückstand. Die übergegangene Salicylsäure riecht nur

schwach nach Carbolsäure. Durch Abpressen des übergegangenen Breies und Aufkochen desselben mit destillirtem Wasser behufs Umkrystallisation wird sie von der Carbolsäure mit Leichtigkeit befreit. Durch Umkrystallisiren in destillirtem Wasser (Brunnenwasser, und nicht mit Salzsäure ausgewaschene Filter verursachen wegen ihres Eisengehaltes eine röthliche Färbung) wird sie in den schönsten, absolut weissen Krystallen erhalten. Man versäume übrigens nicht, die Zinnröhre vor dem Gebrauche mit Aether sorgfältig von Fett zu reinigen, welches ihr von ihrer Fabrikation immer anhängt.

Bei der Darstellung im Grossen würde man die Paraffinbäder wohl zweckmässig durch hochgespannten Dampf ersetzen. In hochgespanntem Dampfe, selbst, direct angewandt, verdunstet die Salicylsäure fast gar nicht.

Ich versuchte unter anderem, die Salicylsäure durch directe Einwirkung von Wasserdampf von 5 Atmosphären Ueberdruck, der bekanntlich eine Temperatur von 160° C. hat, zur Verdunstung zu bringen, was nicht gelang; der übergeströmte Dampf hatte kaum Spuren von Salicylsäure mitgenommen. Offenbar wird der Siedepunkt der Salicylsäure durch den hohen Druck entsprechend heraufgerückt. Ich vermuthe, dass demnach die Destillation der Salicylsäure bei verringertem Drucke — etwa bei ½ Atmosphäre Unterdruck, noch leichter von statten gehen würde.

Bei der Darstellung im Grossen dürfte es sich ferner empfehlen, in dem Salicylsäurekessel eine Rührvorrichtung anzubringen, um ihr mehr Gelegenheit zur Berührung mit dem durchströmenden Wasserdampfe zu geben.

---

# Correspondenzen.

### 150. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 6./18. März 1875.

Hr. D. Mendelejeff verliest einen Nekrolog des vor einigen Monaten verstorbenen Mitgliedes der russ. chem. Gesellschaft M. Kirpitscheff Hr. Kirpitscheff hat einige seiner Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Hrn. Mendelejeff ausführte, in diesen Berichten veröffentlicht.

Hr. D Mendelejeff berichtet über ein neues empfindliches Differentialthermometer, das Quecksilber enthält. Es besteht aus einem Reservoir und zwei aufsteigenden Röhren, von denen die eine ein mit Thermometertheilung versehenes Kapillarrohr ist, während die andere Krahn und Trichter hat. Wenn der Krahn geöffnet ist, so nimmt der Apparat die äussere Temperatur an. Schliesst man dann den

Krahn, so werden die Veränderungen des Quecksilberniveaus der Thermometerröhre die Unterschiede der Temperatur angeben. Es ist sehr leicht, den Apparat so empfindlich zu machen, dass man noch ein Tausendstel eines Grades ablesen kann. Mittelst des Differentialbarometers kann man dieses Thermometer mit dem Luftthermometer in Uebereinstimmung bringen.

Nimmt man für die Dichtigkeit $\Delta$, den ursprünglichen Druck H (Linien der Hg-Säule), die Temperatur T an, so entspricht einem Grade die Höhe der Säule $\frac{H\Delta}{13.596} \frac{a-k}{1+(a-k)} T$ wenn $a$ u. k die Ausdehnungscoefficienten der Luft und des Gefässes sind.

Einige von Regnault gemachte Beobachtungen zeigten Hrn. Mendelejeff, dass die Ausdehnung des Quecksilbers mit grösserer Genauigkeit durch die einfache Formel:

$$V_t = 1 + 0.000180\ T + 0.00000002\ T^2$$

ausgedrückt werden kann, als durch die Formeln von Regnault und Wüllner.

H. D. Mendelejeff erinnert in Folge der Abhandlung von Guthrie (Phylos. Magazin 1875, No. 1) daran, dass er schon 1868 das Hydrat $NaCl + 10 H_2O$ entdeckt und darüber in der Sitzung der russ. chem. Gesellschaft am 5. December 1868 berichtet habe. Hr. Mendelejeff bewies die constante Zusammensetzung dieser und ähnlicher Hydrate dadurch, dass er eine Lösung der Zusammensetzung $NaCl + 10 H_2O$ (32.5 Th. NaCl auf 100 Th. Wasser) sich darstellte und dieselbe bei $-23^0$ vollständig gefrieren liess. Hierbei schied sich eine feste Masse ab, die jedoch dieselbe Zusammensetzung wie die nicht erstarrte Flüssigkeit hatte. Wurde eine stärkere Lösung genommen, so war im Rückstande ein grösserer Gehalt von NaCl, weil sich hier das Hydrat $NaCl + 2 H_2O$ bildete. Bei weniger Kochsalzgehalt ist die feste Masse wasserhaltiger, denn sie schliesst dann Eiskrystalle ein. Auch Guthrie giebt die Temperatur $-23^0$ für das Erscheinen und die Bildung des Hydrates an.

Hr. A. Buttlerow berichtet über eine Arbeit des Hrn. Setschenow. Hr. Setschenow fand, dass bei anhaltender Einwirkung von Kohlensäure auf eine bei Zimmertemperatur gesättigte, wässerige Lösung von Natriumacetat sich Natriumcarbonat bildet und Essigsäure verdrängt wird. Hr. Setschenow stellte die gesättigte Lösung in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis und leitete 4 Stunden hindurch $CO_2$ ein. Schon nach 15 bis 20 Minuten kann man den Geruch der Essigsäure wahrnehmen. Es bildet sich $NaHCO_3$. Denselben Versuch will Hr. Setschenow mit Essigäther und Acetamid ausführen.

Hr. A. Buttlerow macht im Namen des Hrn. Popoff einige Bemerkungen betreffend Markownikoff's Bericht über die Oxydation der

α-Oxybuttersäure. Die Bildung der Essigsäure bei den Versuchen des Hrn. Markownikoff erklärt Hr. Popoff durch die Möglichkeit der Anwesenheit von β-Oxybuttersäure in der von Markownikoff gebrauchten Säure. Zur Bestätigung dieser Ansicht theilt Hr. Popoff mit, dass bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure sich zwei Bromsäuren bilden und aus ihnen weiter zwei Oxysäuren. Die Brombuttersäuren bilden sich schon beim Erwärmen von Brom und Buttersäure bei der Temperatur des Wasserbades und man hat daher nicht nöthig seine Zuflucht zu hohen Temperaturen zu nehmen, wie solches Gorup-Besanez, Schneider, Friedel und Markownikoff verlangen.

Hr. A. Wichnegradsky berichtet über drei neue Pinakoline, die er durch Synthese aus den Chloranhydriden der entsprechenden tertiären Säuren und den organischen Zinkverbindungen erhalten hat. Das Chloranhydrid der Trimethylessigsäure (1 Mol.) wird zu 2 Molekülen Zinkäthyl hinzugegeben. Das auf diese Weise erhaltene Keton $CO\begin{matrix}C(CH_3)_3\\C_2H_5\end{matrix}$ siedet bei 125.°5—126° und ist eine farblose Flüssigkeit von pfefferminz-campherartigem Geruche. Es ist dies das Butyläthylpinakolin. Spec. Gew. bei 0° = 0.831, bei 21° = 0.810. Ausdehnungscoefficient 0 — 21° = 0.00109. Das Chloranhydrid der Dimethyläthylessigsäure durch $PCl_5$ aus der entsprechenden Säure erhalten, siedet bei ungefähr 132° und zersetzt sich schwer mit Wasser. Aus diesem und Zinkmethyl erhielt Hr. Wichnegradsky ein mit dem eben beschriebenen isomeres Keton $CO\begin{matrix}C(C_2H_5)(CH_3)_2\\CH_3\end{matrix}$ Methylamylpinakolin. Es siedet bei 131.°5—132.°5. Farblose Flüssigkeit, die wie die vorhergehende riecht. Spec. Gew. bei 0° = 0.842, bei 21° = 0.825. Ausdehnungscoefficient bei 0 — 21° = 0.00102. Bei der Oxydation erhält man Dimethyläthylessigsäure. Endlich erhielt er beim Einwirken des Chloranhydrids der Dimethyläthylessigsäure auf Zinkäthyl ein Keton $CO\begin{matrix}C(CH_3)_2\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$. Es siedet bei 150.°5—151.°5. Farblose Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0° = 0.845, bei 21° = 0.829. Ausdehnungscoefficient 0 — 21° 0.00098. Bei der Oxydation erhält man Dimethyläthylessigsäure, die bei 186° siedet und durch ihre Salze erkannt wurde. Die Oxydation der drei Pinakoline zeigte, dass das Carboxyl mit dem tertiären Radical vereinigt bleibt.

Hr. C. Kern hat die Reactionsprodukte untersucht, die entstehen, wenn Na auf Chloroform einwirkt.

Hr. Menschutkin theilt für Hrn. Osipoff dessen Untersuchun-

gen mit. Hr. Osipoff hat Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Amylen einwirken lassen. Verdünnte Schwefelsäure (2 Volume $H_2SO_4$, 1 Volum $H_2O$, spec. Gew. 1.67° bei 20°) wurde vorsichtig mit Amylen (Siedep. 32—40°) gemischt. Der hierbei erhaltene Alkohol siedet bei 96—97°. Farblose Flüssigkeit, nach Kampher und Bittermandelöl riechend. Das daraus bereitete Jodür siedet bei 115 bis 120°. Der Alkohol krystallisirt bei —30°. Eine in dieselbe Kältemischung gestellte Probe von Amylenhydrat krystallisirte nicht. Aus diesen Reactionen schliesst der Verfasser, dass er es mit dem Dimethyläthylcarbinol Popoff's zu thun habe. Darauf nahm Verfasser ein Gemisch von 2 Th. $H_2SO_4$ und 1 Th. $H_2O$ (spec. Gew. bei 20° = 1.545°). Bei Behandlung des Amylens auf dieselbe Weise erhielt er einen Alkohol, der bei 102—103° siedet, sein Jodür bei 125—127°. Dieser Alkohol krystallisirt nicht bei —30°. Er hatte also das Amylenhydrat von Würtz erhalten. Diese Resultate erklärt Verfasser dadurch, dass er für das Amylen die von Flavitzky gegebene Formel adoptirt $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH.C_2H_5\end{cases}$, oder dass das käufliche Amylen aus zwei isomeren Verbindungen besteht, von denen sich jede derselben anders zu $H_2SO_4$ verhält.

Hr. Menschutkin macht für Hrn. J. Tropp folgende Mittheilung über den Kampher des *Ledum palustre*. Etwa 1000 Pfund der Blätter dieses in der Umgegend Petersburg's wachsenden Gesträuches werden mit Wasser gekocht und die übergehenden Dämpfe condensirt. Hr. Tropp erhielt ein Oel, das sich an der Luft sehr bald in eine krystallinische Masse verwandelt. In Wasser ist diese Substanz fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in schönen, prismatischen Krystallen. Ein Tropfen $HNO_3$ und $H_2SO_4$ geben eine dunkelviolette Färbung. Cl, Br, J verändern das Oel in eine schwarze Masse. Beim Kochen des Oeles mit $HNO_3$ (spec. Gew. 1.35) erhielt der Verfasser orangefarbene Krystalle. Die Analyse des Ledumkamphers gab folgende Zahlen: C 83.4, H 11.4, O 5.1: $C_{98}H_{48}O$.

Petersburg, den 25./5. März 1875.

---

## 151. A. Henninger, aus Paris, 14. April 1875.

### Akademie, Sitzung vom 22. März.

Hr. Berthelot hat die Stabilität der Salze der einatomigen Fettsäuren bei Gegenwart von Wasser, sowie die gegenseitige Verdrängung dieser Säuren aus ihren Salzen thermisch untersucht und giebt eine grosse Anzahl Zahlenresultate, welche ich mir zu übergehen er-

laube. Die Fettsäuren stehen in Bezug auf Beständigkeit ihrer Salze in der Mitte zwischen den starken und den schwachen Mineralsäuren (Kohlensäure, Borsäure). Die Ameisensäure kann den starken Säuren an die Seite gesetzt werden, je höher man jedoch in der Reihe der Fettsäuren emporsteigt, um so schwächer werden die sauren Eigenschaften und um so leichter zersetzen sich die Salze durch Wasser.

Das Phänomen der gegenseitigen Verdrängung der Fettsäuren in Lösung ist complexer Natur und je nach den Säuren von Wärmeentbindung oder von Wärmeabsorption begleitet; Hr. Berthelot zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass eine Theilung der Basis zwischen den beiden Fettsäuren unter Bildung der sauren Salze (Biacetate, Bivalerate u. s. w.) eintritt.

Hr. P. Bert macht eine Mittheilung über die Absorption des Sauerstoffs durch Blut bei wechselndem Drucke; es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Oxyhämoglobin eine bestimmte Verbindung ist, welche bei zunehmendem Drucke keine weitere Menge Sauerstoff aufnehmen kann. (Der Sauerstoff löst sich in diesem Falle einfach im Blutserum auf und folgt dem Dalton'schen Gesetze.)

Das Oxyhämoglobin ist bei 16° beständig, selbst wenn der Druck auf $\frac{1}{5}$ Atmosphäre sinkt; bei der Temperatur des Körpers erleidet es jedoch eine um so grössere Dissociation, als der Druck geringer wird.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hat seine Versuche über das molekulare Gleichgewicht in Chromalaunlösungen fortgesetzt und von Neuem und mit Genauigkeit die Dilatation der frisch bereiteten Lösung des violetten Alauns und die Contraction der Lösung des grünen Alauns bestimmt und dabei Sorge getragen, das die Temperatur während des ganzen Versuches constant blieb. Die Contraction der grünen Lösung ist ungefähr 12—13 mal grösser, als die Dilatation der violetten Flüssigkeit (siehe auch diese Berichte VII, S. 1799).

### Akademie, Sitzung vom 29. März.

Die HHrn. Fremy und Dehérain haben eine grössere Untersuchung über die Zuckerrübe begonnen, deren erste Resultate sie heute der Akademie vorlegen.

Die Zuckerrübe kann in einem von Humus ganz freien Boden zur vollkommenen Entwickelung gelangen, unter der Bedingung regelmässig begossen zu werden und Stickstoff, Phosphorsäure, Kalk und Kali enthaltenden Dünger zu empfangen. Wenn man nur die Entwicklung der Rübe betrachtet, so scheint die Form, unter der man ihr den Stickstoff darbietet (Natronsalpeter, Kalisalpeter, Ammoniumsulfat, stickstoffhaltige, organische Stoffe), ohne Einfluss zu sein.

Zuckerrüben, welche in einem künstlichen, todten Boden gewachsen sind und als Nahrung nur chemischen Dünger erhalten, können bis zu 18 pCt. Zucker enthalten.

Die im verflossenen Jahre beobachteten Thatsachen stellen fest, dass die zuckerreichen Zuckerrüben arm an Eiweisskörpern sind, während umgekehrt die Zuckerrüben, welche viel Albuminkörper enthalten, arm an Zucker sind. Wenn es daher wichtig ist, bei der Rübenkultur vor allem einen guten Saamen zu wählen, so muss man andererseits auch wissen, dass man zuckerarme Rüben erzielen kann, wenn der gute Samen in einen Boden, der eine zu grosse Menge Stickstoff enthält, gesäet wird.

Die HHrn. L. Troost und P. Hautefeuille sind mit der Fortsetzung des Studiums der Auflösung des Wasserstoffs in Nickel, Kobalt und Eisen beschäftigt; diese Metalle absorbiren direkt Wasserstoffgas, ohne dass man eine chemische Verbindung annehmen könnte. Pyrophorisches Eisen, Nickel und Kobalt condensiren eine grössere Menge dieses Gases, als die compacten Metalle; das Gas entweicht vollständig vor der Rothgluth und die von Wasserstoff befreiten Metalle behalten ihre pyrophorischen Eigenschaften bei.

Das pyrophorische Eisen zersetzt Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei 100°; Nickel und Kobalt theilen diese Eigenschaft nicht.

Hr. G. Lemoine veröffentlicht eine interessante Notiz über das chemische Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Jod in Gasform. Seine Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass er Jod und Wasserstoff in atomistischem Verhältniss oder fertig gebildeten Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Gefässen eine bestimmte Zeit lang auf eine constante Temperatur (265°, 350° und 440°) erhitzte und sodann den unverbundenen oder freigewordenen Wasserstoff bestimmte. Die Wärme bewirkt allmählig die Verbindung von Wasserstoff mit Joddampf und andererseits die Zersetzung des Jodwasserstoffs. Diese beiden entgegengesetzten Reactionen laufen auf ein und dieselbe Grenze hinaus; das Gleichgewicht zwischen den inversen Wirkungen der Wärme und der Affinität stellt sich langsam her, bei 440° nach Stunden, bei 350° nach Wochen und bei 265° nach Monaten. Die Reactionsgeschwindigkeit nimmt andererseits auch mit dem Drucke zu. Die Grösse der Grenze nimmt etwas, jedoch wenig mit der Temperatur zu, dagegen verringert sie sich mit dem Drucke; so zersetzen sich bei 350° 19 pCt. des Jodwasserstoffs und 21 pCt. bei 440°; lässt man bei 440° den Druck zwischen 0.5 und 5.1 Atmosph. variiren, so sinkt die Zersetzungsgrenze von 23 auf 20 pCt.

Hr. Fordos giebt zur Auffindung von Blei in Verzinnungen folgendes Verfahren an. Man bringt einen Tropfen Salpetersäure auf die gereinigte Oberfläche, erhitzt gelinde, um das Metall anzugreifen und die überschüssige Säure zu verdampfen und benetzt sodann den weissen Fleck mit einer 5procentigen Jodkaliumlösung; ist Blei in

der Verzinnung vorhanden, so nimmt der Fleck eine mehr oder weniger intensiv gelbe Farbe an.

Hr. E. Grimaux studirt heute, indem er seine Untersuchungen über den Harnsäurederivaten analoge Verbindungen fortsetzt, die Einwirkung von Harnstoff auf Asparagin. Erhitzt man beide Körper auf 125°, so entsteht unter Wasser und Ammoniakabspaltung das Amid der Malylureïdsäure:

$$C_5 H_7 N_3 O_3.$$

$$C_4 H_6 N_2 O_3 + CH_4 N_2 O = C_5 H_7 N_3 O_3 + H_2 O + NH_3.$$

Mit Salzsäure gekocht, liefert dieses Amid Salmiak und die in zugespitzten Prismen krystallisirende Malylureïdsäure.

$$C_5 H_6 N_2 O_4 = \begin{array}{l} CO_2 H \\ | \\ CH \cdots NH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CO \\ | \quad\quad | \\ CO \cdots NH \end{array}$$

Durch Oxydation könnte aus dieser Verbindung Barbitursäure oder Alloxan entstehen; durch Salpetersäure wird dieses Resultat nicht erzielt, da die Malylureïdsäure in eine Nitroverbindung übergeht die von der Dilitursäure verschieden ist. — Von Brom wird die Malylureïdsäure bei Gegenwart von Wasser bei 100° angegriffen jedoch ist die Reaction sehr complex und Hr. Grimaux hat mehrere Körper isoliren können, welche sich von Condensationsprodukten ableiten, so einen in leichten Blättchen krystallisirenden Körper

$$C_9 H_4 Br_6 N_4 O_5,$$

der mit Barytwasser, neben anderen Produkten, viel Oxalsäure liefert.

Ferner eine Verbindung $C_9 H_4 Br_4 N_4 O_5$, welche beim Kochen mit Barytwasser ein unlösliches, sich violett färbendes Barytsalz liefert; dieses Barytsalz giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure und nachherigem Behandeln mit Ammoniak Murexid.

Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Malylureïdsäure ein Körper $C_8 H_5 Br N_4 O_4$ und endlich enthalten die Mutterlaugen eine sehr lösliche Substanz, die nach Oxydation mittelst Salpetersäure mit Ammoniak Murexid erzeugt.

## Akademie, Sitzung vom 5. April.

Hr. Boussingault legt eine ausführliche Abhandlung über den Grenzgehalt des Eisens an Kohlenstoff vor, auf die ich verweisen muss.

Hr. G. Salet hat die Gegenwart der Jodsäure in der jodhaltigen Wasserstoffflamme nachgewiesen. Zu diesem Zwecke umgiebt man die fragliche Flamme mit einer Spirale aus dünnem Platinrohr, durch welche man Wasser fliessen lässt, so dass sie sich kalt erhält und

das durch die Verbrennung gebildete Wasser condensirt. Letzteres rinnt an der Spirale herab und wird, unten angelangt, in einem Kölbchen aufgefangen.

Es ist so ein Leichtes, bedeutende Mengen synthetischen Wassers aufzusammeln und dieses enthält, wenn in der Flamme eine Jodverbindung vorhanden, Jodsäure, welche man durch alle Reagentien leicht nachweisen kann. Bei der Reaction der schwefligen Säure auf Jodsäure hat Hr. Salet eine ganz sonderbare Erscheinung bemerkt, auf die er bald ausführlicher zurückkommen wird. Wenn man nach Einleiten einer Blase schwefliger Säure in eine sehr verdünnte Lösung von Jodsäure die Flüssigkeit schüttelt, so entsteht eine vollkommen farblose Lösung, welche auf Stärkelösung ohne Einwirkung ist; nach einiger Zeit jedoch wird die Flüssigkeit mit einem Male in ihrer ganzen Masse blau.

Die Gegenwart von Jodsäure in der Oxydationszone der Jod enthaltenden Wasserstoffflamme ist die Ursache des eigenthümlichen Spektrums, das diese Zone darbietet.

Diese äusserste Oxydation des Jodes in dem Flammenmantel kann vielleicht folgende Erklärung finden. Im Augenblicke, wo der Wasserstoff das Sauerstoffmolekül spaltet, um mit dem einen Atom Sauerstoff Wasser zu bilden, wird das andere Atom O momentan frei und kann auf benachbarte Atomsysteme einwirken und so Ozon, Salpetersäure, Wasserstoffhyperoxyd oder endlich nach den Versuchen des Hrn. Salet Schwefelsäure und Jodsäure erzeugen.

Hr. R. Engel kommt auf die Verbindung von Kreatin mit Quecksilberoxyd zurück (diese Berichte VII, S. 952) und zeigt heute, dass dieselbe beständig ist, wenn man sie zwischen $0^0$ und $5^0$ bereitet; ist sie ausgewaschen und annähernd getrocknet, so kann sie auf $95^0$ erhitzt werden, ohne Reduction zu erleiden. Zu ihrer Bereitung versetzt man eine kalihaltige und abgekühlte Kreatinlösung mit einer ebenfalls abgekühlten Sublimatlösung, bis gelbes Quecksilberoxyd anfängt niederzufallen und sich nur noch langsam auflöst, wäscht sodann den Niederschlag aus, behandelt ihn mit einer geringen Menge verdünnter Essigsäure, um etwa vorhandenes Oxyd zu entfernen, wäscht von neuem, trocknet im luftverdünnten Raume und zuletzt bei 80—90°. So dargestellt, enthält das Kreatinquecksilber $C_4 H_7 (Hg) N_3 O_2$.

Dicyanamid und Glycocyamin liefern ebenfalls mit Quecksilberchlorid weisse Verbindungen, auf die Hr. Engel bald zurückkommen wird.

Hr. Lecoq de Boisbaudran macht eine Mittheilung über die ungleiche Wirkung verschiedener isomorpher Substanzen auf ein und dieselbe übersättigte Lösung (siehe weiter unten).

Die HHrn. L. Troost und P. Hautefeuille haben Versuche über die Löslichkeit des Wasserstoffs in manganhaltigem Gusseisen

angestellt. Schmilzt man Spiegeleisen in einem kleinen Ofen aus Kalk mittelst der Sauerstoff-Wasserstoffflamme (mit überflüssigem Wasserstoff) und öffnet sodann den Ofen, so bemerkt man auf der glänzenden Oberfläche des geschmolzenen Metalls eine Flamme und sobald das geschmolzene Metall fest wird, ein wahrhaftes Spratzen. Das Spiegeleisen hält auch nach dem Erkalten eine grössere Menge Wasserstoff zurück als gewöhnliches Gusseisen, dagegen ist es frei von Kohlenoxyd.

Die HH. P. Schützenberger und A. Bourgeois haben versucht Kohlenstoff direkt mit Wasser zu verbinden, indem sie das erste Element in der Kälte und bei Gegenwart von Wasser aus seiner Verbindung mit Eisen (im Spiegeleisen) in Freiheit setzten. Man behandelt gepulvertes Spiegeleisen in der Kälte mit einer Kupfersulfatlösung, wäscht das kohlenhaltige Kupfer aus und fügt einen Ueberschuss einer salzsauren Eisenchloridlösung hinzu, welches das Kupfer in der Kälte leicht löst.

Es bleibt nach dieser Behandlung eine schwarzbraune, pulverige Masse, welche nach Auswaschen bei 100° getrocknet folgende Zahlen ergab:

| | |
|---|---|
| Kohlenwasserstoff | 64.00, |
| Wasser | 26.1, |
| Asche | 8.1, |
| Unbestimmte Bestandtheile | 1.8. |

Bei 250° verliert dieser Körper plötzlich Wasser ohne sich aufzublähen. Gewöhnliche Salpetersäure greift ihn in der Hitze leicht an und verwandelt ihn vollständig in eine braune, amorphe, in Salpetersäure, Alkohol, Alkalien und Wasser lösliche, dagegen in Salzlösungen unlösliche Substanz, welche 52,27 pCt. C; 3.52 pCt. H; 2.76 pCt. N enthält. Diese Zahlen führen zu der Formel

$$C_{22} H_{17} (NO_2) O_{11}.$$

Letztere Substanz, welche die Verfasser Nitrographitoïnsäure nennen, ist wahrscheinlich mit dem rothen Körper, welcher nach Eggertz beim Behandeln von Gusseisen mit Salpetersäure entsteht, identisch.

## Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. April.

Hr. Lecoq de Boisbaudran hält einen Vortrag über die ungleiche Wirkung verschiedener isomorphen Substanzen auf ein und dieselbe übersättigte Substanz. Fast allgemein wird angenommen, dass übersättigte Lösungen eines Körpers nicht nur durch diesen, sondern auch durch Spuren isomorpher Substanzen zum Krystallisiren gebracht werden und dies ist im Grossen genommen auch wahr; studirt man jedoch das Phänomen genauer, so findet man, das zwei isomorphe Körper nur über einer gewissen Concentration auf eine übersättigte

Lösung gleichwirkend sind, dagegen bei verdünnteren Flüssigkeiten einige Unterschiede darbieten. Hr. Lecoq de Boibaudran leitet diesen Schluss aus einem sehr lehrreichen Versuch ab, der im Ganzen über ein Jahr Zeit in Anspruch nahm und dessen Gelingen manche Vorsichtsmassregeln erfordert; die Beschreibung dieses Versuches kann leider hier keinen Platz finden

Aus diesem Versuche geht ferner hervor, dass eine Lösung gegen eine Flächengattung eines Krystalls übersättigt sein kann, während sie auf andere daneben liegende Flächen desselben Krystalls nichts absetzt; die verschiedenen Flächen eines Krystalls besitzen daher eine verschiedene Löslichkeit.

Hr. Lecoq de Boisbaudran schliesst endlich aus seinen Versuchen, dass die Zustandsveränderungen zu ihrer Vollendung einen besonderen Widerstand finden, der die Ursache ist, dass zwischen der zum Aufhören der Löslichkeit eines Krystalls oder einer Krystallfläche erforderlichen Concentration und derjenigen, bei der der Krystall oder die Fläche anfängt Stoff aufzunehmen, ein Spielraum existirt, dessen Grösse weniger beschränkt ist, als man vielleicht hätte voraussetzen können.

Hr. Friedel bemerkt hierzu, wie sehr die verschiedene Löslichkeit auf den verschiedenen Flächengattungen eines und desselben Krystalls der verschiedenen Härte der verschiedenen Flächen entspricht.

Hr. Friedel hat eine Untersuchung der Chlorsubstitutionsprodukte des Methyloxyds begonnen und legt heute die ersten Resultate der Gesellschaft vor. Am zweckmässigsten bereitet man die Produkte, indem man mittelst eines capillaren Rohrs Chlor in das Innere eines weiteren Rohres, welches von einem Methyloxydstrome durchströmt und der Sonne ausgesetzt wird, eintreten lässt und die gebildeten Produkte in gut abgekühlte Condensationsapparate leitet.

Unter den Reactionsprodukten findet sich einfach gechlortes Methyloxyd $O\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases}$ und eine bei 4—6° siedende Substanz, die eine molekulare Verbindung von Methyloxyd und Salzsäure zu sein scheint. Wasser spaltet sie augenblicklich in Salzsäure und Methyloxyd.

Hr. Grimaux theilt im Namen des Hrn. L. Henry theoretische Betrachtungen über die Constitution der Citronensäure und ihrer Derivate mit und spricht sodann über die Einwirkung von Harnstoff auf Aspargin (siehe oben).

Hr. Bourgoin verwandelt das Perchloräthan in Perchloräthylen $C_2Cl_4$, indem er ersteres mit Anilin erhitzt; das Anilin wird in Anilinroth verwandelt und das Perchloräthylen destillirt über; es siedet bei 121° und besitzt bei 0° die Dichte 1.6595.

Hr. Schützenberger berichtet über den Kohlenstoff des Spiegeleisens und Hr. Fordos über die Nachweisung von Blei in Verzinnungen; ich habe beider Arbeiten oben schon Erwähnung gethan.

152. R. Gerstl, aus London, den 17. April.

In der vorjüngsten (1. April) Sitzung der Chemischen Gesellschaft, in welcher der neu erwählte Präsident, Professor Abel, den Vorsitz führte, hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Wirkung des Cu-Zn-Elementes auf Chloroform, Bromoform und Jodoform", von Gladstone und Tribe. Chloroform für sich allein wird vom Kupfer-Zink nicht beeinflusst; erhitzt man es aber mit dem Elemente in Gegenwart von Alkohol, so tritt sehr bald lebhafte Gasentwickelung ein, das Gas erweist sich als ein Gemisch von Sumpfgas mit einer geringen Menge Acetylen und als Rückstand findet sich Zink-Chloräthylat. Die Reaction mit Bromoform unter analogen Bedingungen, die mit ziemlicher Sicherheit vor sich geht, liefert gleichfalls Sumpfgas und Acetylen, letzteres freilich in grösserer Menge als im vorigen Falle. Jodoform schliesslich verhält sich so wie Chloroform.

„Wirkung von Chlornitrosyl auf Terpentin", von W. A. Filden. Leitet man Chlornitrosyl in kühl gehaltenes Terpentinöl, so wird ein weisses, geruchloses, in kaltem Alkohol unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NOCl$ erhalten. Diese Substanz giebt mit einer alkoholischen Lösung von Aetznatron erhitzt Nitrosoterpen, $C_{10}H_{15}NO$. Es schmilzt bei etwa 130°; wird von alkolischem Schwefelammonium nicht reducirt; giebt mit Natriumamalgam Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff; erhitzt mit Terpentin liefert es einen wachsartigen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung mit der ursprünglichen Substanz, wahrscheinlich ein Polymer derselben.

„Constitution der Fulminate", von A. W. Hofmann. Verfasser begann mit einem Hinweis auf Liebig's frühere Untersuchung der Fulminate, auf dessen Angabe, dass Harnstoff als eines der Zersetzungsprodukte jener Verbindungen gefunden werden müsste und brachte dann die in dieser Richtung jünget von Hrn. Steiner gewonnenen Resultate zur Kenntniss der Gesellschaft.

Herr Hofmann demonstrirte hierauf experimentell das Freiwerden von 1 Volum Sauerstoff beim Absorbiren von 2 Volum Chlor in Fällen, wo letzteres Sauerstoff ersetzt. Eine etwa drei Fuss lange, an einem Ende zugeschmolzene, am andern mit einem Stöpsel verschliessbare Glasröhre wird mit Chlorgas gefüllt; 20 bis 30 CC. Natronlösung, in welcher etwas frisch gefälltes Nickeloxyd suspendirt ist, wird in die Röhre eingeführt, diese nun im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten unter Wasser geöffnet. Man sieht das Wasser in die Röhre schiessen, bis es eine Hälfte derselben gefüllt hat, die 2 Volume Chlor sind verschwunden und das 1 Volum Gas in der Röhre ergiebt sich als reiner Sauerstoff.

In der vorgestrigen Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Gase in Kohlen von Süd-Wales", von J. W. Thomas. Kein Gas konnte mittelst der Sprengel-Pumpe aus den Kohlen erhalten werden; es war nothwendig, die Kohle auf wenigstens 100° zu erhitzen. Bituminöse Arten gaben die geringste Menge von Gas, Anthracit die grösste. In allen Fällen bestand das Gasgemenge aus Sumpfgas, Kohlensäure und Stickstoff, allein die Verhältnisse dieser drei wechseln sehr bedeutend. So enthält z. B. bituminöse Kohle nur wenig Sumpfgas, während Anthracit 87 pCt. enthält.

„Ueber Narkotin, Cotarnin und Hydrocotarnin", von G. H. Beckett und C. R. A. Wright. Durch Oxydiren von Narcotin mittelst Schwefelsäure und Braunstein, Neutralisiren des sauren Filtrates der ausgeschiedenen Opiansäure mit Kalk, Versetzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron und Fällen mit kräftiger Aetzkalilauge erhielten Verfasser Cotarnin, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol in nahezu reinem Zustande gewonnen wurde. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) kann man zwei Wasserstoffatome an das Cotarnin anlagern und so Hydrocotarnin erhalten, das mit dem von Hesse aus den Opiummutterlaugen gewonnenen identisch ist.

Die in der obigen Reaction auftretenden Niederschläge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk schliessen wahrnehmbare Mengen von Hydrocotarnin ein (das durch das kohlensaure Natron, in welchem Cotarnin leicht löslich ist, niedergeschlagen wird.) Hieraus schliessen Verfasser, dass die erste Wirkung wässeriger Flüssigkeiten auf Narkotin durch die Gleichung

$$a)\quad C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = \underbrace{C_{10}H_{10}O_5}_{\text{Opiansäure}} + \underbrace{C_{12}H_{15}NO_3}_{\text{Hydrocotarnin}}$$

ausgedrückt werden muss, und nicht, wie Wright (der Eine der Verfasser gegenwärtiger Mittheilung) und Matthiessen früher angegeben hatten, durch

$$b)\quad C_{22}H_{23}NO_7 = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + \underbrace{C_{12}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin.}}$$

In Gegenwart oxydirender Körper wird Hydrocotarnin durch Verlust von zwei Wasserstoff in Cotarnin verwandelt.

Narcotin nimmt gleichfalls, wenn man es mit Zink und Salzsäure behandelt, Wasserstoff auf, allein nur theilweise, ein grosser Theil spaltet sich in Hydrocotarnin und Opiansäure, welche dann durch den Wasserstoff reducirt werden. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man Narcotin mit Wasser in zugeschmolznen Röhren erhitzt, in welchem Falle die Zersetzungsprodukte des Hydrocotarnins als Reductionsmittel wirken. Wright und Matthiessen vermutheten, dass die Reaction hier nach Gleichung (*b*) stattfände; allein, behaupten die Verfasser, was W. und M. für Cotarnin nahmen, ist in Wirklichkeit Hydro

cotarin; der Irrthum entsprang aus der vielfachen Aehnlichkeit der Beiden, aus dem Umstande, dass nur geringe Mengen des muthmasslichen Cotarnins zu Gebote standen, und schliesslich aus der geringen Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Platinsalze der beiden Basen.

Erhitzen von Narcotin mit Barytwasser giebt scheinbar dasselbe Resultat; doch vermochten Verfasser weder Cotarnin noch Hydrocotarnin in den Produkten der Reaction aufzufinden.

Sonderbar ist die Verschiedenheit in den physiologischen Wirkungen von Cotarnin und Hydrocotarnin. Ersteres ruft in Katzen und Kaninchen, selbst in Dosen von 0.5 Gramm, keinerlei Wirkungen hervor; Hydrocotarnin hingegen erregt heftige epileptische Anfälle, die in den meisten Fällen tödtlichen Ausgang haben.

„Notiz über isomere Veränderung in der Phenolreihe", von Hrn. Armstrong, wird den „Berichten" wohl vom Verfasser zugesandt werden.

---

## 153. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 176. Heft 2.)

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Victor Meyer in Zürich.

Wurster, C. Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole. S. 145.

Michler, W. Zur Kenntniss der Mercaptanester. S. 177.

Petersen, Theodor. Notiz über substituirte Phenole. S. 186.

Hesse, O. Ueber das Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Licht. (Schluss.) S. 189.

Volhard, J. Verbesserter Erdmann'scher Schwimmer. S. 240.

Hessert, Julius. Analyse des Schwefelwassers von Bir Kerani in der Libyschen Wüste. S. 241.

### II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 215. Heft 4, 5.)

Opl, C. Ueber das Wesen des Chlorkalkes und dessen freiwillige Zersetzung. S. 325.

Ramdohr's Gypsbrennofen. S. 332.

Krause, G. Pyrometrische Beobachtungen an abziehenden Feuergasen. S. 336.

Noble und Abel, F. A. Untersuchungen über die Explosivstoffe. Explosion des Schiesspulvers. (Schluss.) S. 341.

Kolbe, H. Weitere Mittheilungen über Wirkungen der Salicylsäure. (Schluss.) S. 345

Schwarz, H. Die Phosphat-Dünger-Fabrik in Graz. (Schluss.) S. 349.

Pick, S. Die Fabrikation von Kalisalpeter. (Schluss.) S. 353.

Guhrauer, F. Calcinglas. S. 358.

Lagrange, P. Ueber die Herstellung der Fehling'schen Lösung. S. 361.

Hofmann, A. W. Zur Kenntniss des Buchenholztheeröles. S. 362.

Croissant, E. und Bretonnière, L. Die schwefelhaltigen organischen Farbstoffe. S. 368.

Aigner. Die Fabrikation des Cementes und dessen Anwendung für Soolenleitungen in Ischl. S. 420.

## III. Journal für praktische Chemie.

(Bd. 2. Heft 3, 4, 5.)



## IV. Archiv der Pharmacie.

(Jahrg. 1875, Februar und März.)

## V. Neues Repertorium der Pharmacie.

(Band XXIV, Heft 1, 2.)



## VI. Comptes rendus.

(No. 11, 12, 13.)



## VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Tome XXIII, No. 7.)

## VIII. Journal of the Chemical Society.

(March 1875.)



## IX. Bulletin de l'Academie royale de Belgique.

(Tome 39, No. 2.)



## X. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(5e Jaarg. No. 5.)



## XI. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(Bd. VII. Heft 3.)

## Berichtigungen:

No. 3. Seite 155, Zeile 8 v. u. ist vor: „Erwärmt man u. s. w." durch ein Versehen der Satz: „Das Gleiche gilt für die Reaction von Natrium auf Citronensäureäther in alkoholischer Lösung" ausgelassen.

No. 6. - 379, - 19 v. u. lies: „Quercetin und Hämatein" statt: „Querontin und Hämatoïn."

- 386, - 2 v. u. lies:

$$„2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + 4J_2 + 3HgO = \begin{matrix}C_6H_3J\begin{cases}COOH\\ \cdots\overset{\|}{N}_2\end{cases}\\ C_6H_3J\begin{cases}\cdots\\ COOH\end{cases}\end{matrix} + 3H_2O + 3HgJ_2"$$

statt:

$$„2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + 4J_2 + HgO = \begin{matrix}C_6H_3J\begin{cases}COOH\\ \cdots N\end{cases}\\ \overset{\|}{N}\\ C_6H_3J\begin{cases}\cdots\\ COOH\end{cases}\end{matrix} + 2H_2O + 3HgJ_2".$$

---

Nächste Sitzung: Montag, 26. April.

LUDWIG CARIUS

geb. 24. Aug. 1829
gest. 24. April 1875

## Sitzung vom 26. April 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

---

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident macht die Gesellschaft mit zwei schmerzlichen Verlusten bekannt, welche sie während der jüngsten Zeit erlitten habe. Am 15. April sei Hr. Prof. von Schrötter, Ehrenmitglied der Gesellschaft, im 73. Jahre aus dem Leben geschieden, und am 24. sei ihm Hr. Prof. Carius, erst 46 Jahre alt, in den Tod nachgefolgt. Die Versammlung giebt ihrer ehrenden Theilnahme für die Hingeschiedenen durch Erhebung von den Sitzen Ausdruck.

Als Gäste begrüsst der Präsident Hrn. de Laire aus Paris und die HH. Ewald und von Mering aus Berlin.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

B. Schröder, Hohenzollernstr. 4,
Paul Lincke, Stralauerstr. 54,
F. Giesel, Assistent am organischen Laboratorium der Gewerbe-Akademie, Lottumstr. 1, 4 Tr.,
M. Baswitz, stud. chem., Neue Friedrichstr. 39;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

W. W. Fisher, University-Museum, Oxford,
Richard W. Tuson, Prof. am Royal Veterinary-College, Camden Town, London, N. W.,
Walter Odling, Adr. Mess. Bass & Co., Burton on Trent, England,
Emil Vogtländer-Tetzner, Schweizerthal, Sachsen,
Emil Petrich, Polytechnicum, Aachen,
Dr. Paul Ebell, Assistent am technischen Laboratorium, Braunschweig,
Dr. Chr. Hansen, Billwärder a. d. Bille bei Hamburg,
Dr. Martinoff, stud. chem., Laboratorium von Hrn. Dr. Bach in Leipzig,

Alfred H. Mason, Präsident der Liverpool Chemical Association, 311. Parliament Street, Liverpool.
Dr. Hugo Glassner, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a /Rh.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Ferd. Fischer: Stöchiometrie. Hannover 1875. (Vom Verf.)
E. v. Gerichten: Theorie der Säuren- und Salzbildung und die elektrochemische Theorie. Erlangen 1875. (Vom Verf.)
Isidor Walz: *Contributions to the theory of solubility.* Philadelphia 875. (Vom Verf.)
P. Groth: Ueber das Studium der Mineralogie auf den deutschen Hochschulen. Strassburg 1875. (Vom Verf.)
Grete: Ueber Metabromtoluol. Celle 1875. (Vom Verf.)
Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 15, 16.
Deutsche Industriezeitung. No. 16, 17.
Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Januar 1875
Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. October.
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 12. 18.
*Revue scientifique.* No. 42, 48.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 8.
*Gazzetta chimica italiana. Indice di vol. IV.*
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. Bd. VII, No. 1—8.
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 6.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 6.
*Comptes rendus.* No. 14, 15.

# Mittheilungen.

## 154. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 20. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### 1) Ueber Bibrombenzoësäuren von A. Burghard.

Bibrombenzoësäuren wurden auf verschiedenen Wegen dargestellt und sehr genau untersucht und verglichen, da diese Säuren zur Bestimmung der Natur der sogenannten Parabenzolverbindungen benutzt werden sollen.

1ster Weg. Parabrombenzoësäure $C_6H_4Br^pCO_2H$ (Schmelzp. 251°) wurde in die Parabrommetanitrobenzoësäure $C_6H_3Br^pNO_2^mCO_2H$ (Schmelzp. 199°) übergeführt und diese in die Parabrommetaamidobenzoësäure $C_6H_3Br^pNH_2^mCO_2H$ mit Zinn und Salzsäure umgewandelt. Die so dargestellte Amido-

säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen und hellgelben Nadeln, die bei 220 bis 221° schmelzen. Aus dieser Säure konnte mit Brom in verschiedenen Lösungsmitteln keine Bibrommetaamidobenzoësäure erhalten werden. Die Parabrommetaamidobenzoësäure giebt folgende Verbindungen.

1. $C_6 H_3 . Br^p NH_2^m CO_2 H . HCl$ lange, farblose Nadeln, die sich am Licht braun färben.

2. $C_6 H_3 Br^p NH_2 CO_2 H . H . SO_4 H$ kleine, durch Wasser zersetzliche Nadeln.

3. $C_6 H_3 Br^p NH_2^m CO_2 H . H . NO_3$ hellbraune, flache Prismen, die sich mit Wasser ebenfalls zersetzen.

I. $(C_6 H_3 Br^p NH_2^m CO_2)_2 Cu$ bildet einen lebhaft grünen Niederschlag, der in Wasser kaum löslich ist.

II. $(C_6 H_3 Br^p NH_2^m CO_2)_2 Pb$ ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Parabrommetabrombenzoësäure $C_6 H_3 Br_2^{pm} . CO_2 H$.

Zur Darstellung dieser Bibrombenzoësäure wurde die Parabrommetaamidobenzoësäure in Eisessig gelöst, überschüssige Bromwasserstoffsäure zugesetzt und salpetrige Säure eingeleitet. Die entstandene Bibrombenzoësäure krystallisirt nach einiger Zeit aus der Lauge aus. Sie wurde zur Reindarstellung in das Bariumsalz übergeführt. Die reine Säure ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, sie krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln die bei 229—230° schmelzen.

Diese Säure muss, wie aus den Versuchen von Hübner und Biedermann (Ann. Chem. 147, S. 257) über Parachloramidobenzoësäure hervorgeht, wenn man das Verhältniss der beiden Bromatome zur Carboxylgruppe betrachtet, die Parabrommetabrombenzoësäure sein, da sich Chlor und Brom unter diesen Verhältnissen sicher vollständig gleichartig verhalten.

1. $(C_6 H_3 Br_2^{pm} CO_2)_2 Ba . 4\frac{1}{2} H_2 O$, dies aus dem Ammonsalz durch Chlorbarium gefällte Salz ist in reinem Wasser nicht leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, farblosen Nadeln.

2. $C_6 H_3 Br_2^{pm} CO_2 Cu . OH$ bildet einen hellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, den man durch Ausfällen des Bariumsalzes mit essigsaurem Kupfer erhält.

3. $(C_6 H_3 Br_2^{pm} CO_2)_2 Ag$ aus dem Ammonsalz mit salpetersaurem Silber gefällt, bildet es eine farblose Gallerte, die nach und nach dicht und weiss wird. Das Salz ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in dichten, weissen Massen ab.

Ein Bleisalz bildet einen weissen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag, der wie das Silbersalz gebildet werden kann. Auch das Zinksalz bildet einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Das zerfliessliche Calciumsalz scheint kleine Nadeln zu bilden.

4. $C_6 H_3 Br_2^{pm} CO_2 . C_2 H_5$, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl

gebildet, krystallisirt der Aether aus Alkohol in langen, farblosen, bei 38—38.5° schmelzenden Nadeln.

5. $C_6H_3Br_2^{rm}CO_2 . NH_2$. Zur Bildung dieses Amids wird die gut getrocknete Säure mit der nöthigen Menge Phosphorchlorid erhitzt und das so gebildete, krystallinisch erstarrende Chlorid mit gesättigter Ammoniaksäung erwärmt. Aus Wasser krystallisirt das Amid in farblosen Nadeln, die bei 151—152° schmelzen.

Die schon bekannten Bibrombenzoësäuren sind nicht genau genug untersucht, um sie mit der hier beschriebenen Säure vergleichen zu können.

2ter Weg. Bibromtoluol $C_6H_3Br_2^{rm} . CH_3$ (Siedep. 240°), nach dem Verfahren von Jannasch aus Brom, Toluol und Jod im Sonnenlicht dargestellt, gab in Eisessig gelöst, mit Chromsäure versetzt, ebenfalls

Parabrommetabrombenzoësäure $C_6H_3Br_2^{rm}COOH$ in farblosen Nadeln, die bei 229—230° schmolzen.

1. $(C_6H_3Br_2^{rm}CO_2)_2Ba . 4\frac{1}{2}H_2O$ bildet farblose Nadeln.

Die gleichen Schmelzpunkte, die gleiche Zusammensetzung der Bariumsalze und die gleiche Krystallform der Säuren und ihrer Bariumsalze liefern wohl den Beweis, dass die 1. und 2. hier beschriebene Bibrombenzoësäure gleich sind. Damit ist zugleich die Formel des von Jannasch dargestellten Bibromtoluols gegeben. Dasselbe ist oder enthält, wenn es ein Gemisch sein sollte, Parabrommetabromtoluol.

Orthobrombenzoësäure $C_6H_4BrCO_2H$ (Schmelzp. 146°), nach dem Verfahren von Lincke (Diese Berichte VII, S. 1502) aus flüssigem Bromtoluol dargestellt, giebt beim Lösen in kalter, rauchender Salpetersäure

Orthobromnitrobenzoësäure $C_6H_3Br^0NO_2 . CO_2H$. Diese Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 177—178 schmelzen

Orthobromamidobenzoësäure $C_6H_3Br^0NH_2 . CO_2H$ entsteht aus der Nitrosäure beim Erwärmen mit Zinn in Eisessig. Die Säure bildet breite Nadeln, die bei 175—177° schmelzen. Aus dieser Verbindung wurde, wie aus der Parabromamidobenzoësäure eine Bibrombenzoësäure hergestellt, die sich von der Parabrommetabrombenzoësäure gänzlich verschieden verhielt.

### 2) Parajodsulfitoluole $C_6H_4J^pOH_3$ von H. Glassner.

Um die früheren Versuche über Parabrom- und Parachlorsulfitoluol zu vervollständigen und um den Unterschied zu prüfen, den das Jod gegen Chlor oder Brom unter gleichen Verhältnissen hervorrufen kann, wurden die folgenden Parajodtoluolabkömmlinge dargestellt.

Auch hier stellte sich eine grosse Gleichartigkeit in der Bildung

und Zusammensetzung der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen heraus. Schwefelsäureanhydrid giebt mit Parajodtoluol zwei isomere Monosulfiverbindungen; doch bedingt das Jod bereits in einigen Fällen bei gleichen Wärmegraden einen anderen Krystallwassergehalt.

Reines Paratoluidin wurde, in Eisessig gelöst, mit Jodwasserstofflösung versetzt und mit salpetriger Säure behandelt, um zunächst das Parajodtoluol zu erhalten.

1. β-Parajodsulfitoluol $C_6H_3.CH_3.J^p.SO_2OH$. Diese Verbindung wurde dargestellt, indem reines Parajodtoluol, in Chloroform gelöst, ganz allmählig mit einer Auflösung der berechneten Menge Schwefelsäureanhydrid in Chloroform versetzt wurde.

Die so gebildete, von Schwefelsäure befreite Sulfiverbindung bildet eine zerfliessliche, farblose Krystallmasse, die an Natronlauge bei 200° noch kein Jod abgiebt.

1. $\beta(C_6H_3.CH_3.J^p.SO_2O)_2Ba.H_2O$ krystallisirt in dünnen Krystallblättern; dies Salz ist das weniger lösliche der untersuchten Salze dieser Reihe.

2. $\beta(C_6H_3.CH_3.J^pSO_2O)_2Ca.3H_2O$ bildet seideglänzende, sehr lösliche Nadeln.

3. $\beta(C_6H_3.CH_3.J^p.SO_2OCu)_2O.6H_2O$. Dies basische Salz bildet hellblaue, leicht lösliche Blättchen.

4. $\beta C_6H_3.CH_3.J^pSO_2OK.H_2O$ besteht aus glänzenden, farblosen, sehr leicht löslichen Blättchen.

5. $\beta C_6H_3.CH_3.J^pSO_2ONa.\frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich in derben Haufwerken wetzsteinartiger, leicht löslicher Krystalle ab.

Ein basisches Bleisalz wurde in farblosen, kleinen, ziemlich leicht löslichen Blättchen erhalten.

6. $\beta C_6H_3.CH_3.J^p.SO_2.NH_2$. Dies Amid bildet farblose Nadeln, die in heissem Wasser, leichter in Alkohol, löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 178—179°. Mit rauchender Salpetersäure konnte die Verbindung nicht nitrirt werden, sondern ging bei dieser Behandlung in Parajodsulfitoluol über.

2. α-Parajodsulfitoluol $\alpha C_6H_3.CH_3.J^p.SO_2OH$.

1. $(C_6H_3.CH_3.J^p.SO_2O)_2Ba.4H_2O$. Aus den letzten Mutterlaugen des β-Parajodsulfitoluolbariums krystallisirt nach sehr langem Verweilen der Lauge über Schwefelsäure dies Salz in langen, farblosen, sehr löslichen Nadeln aus, die ihren Krystallwassergehalt beim Umkrystallisiren nicht ändern.

Nitrirung des Parajodtoluols. Wird Parajodtoluol nitrirt, so entsteht ein Gemisch von Nitroverbindungen, aus welchem nur ein Parajoddinitrotoluol $C_6H_2.CH_3.J^p.(NO_2)_2$ in farblosen, bei 137 bis 138° schmelzenden Krystallen rein abgeschieden werden konnte.

Nach Entfernung der Dinitroverbindung kann aus dem Gemisch

ein Parajodtoluidin $C_6H_3 . CH_3 . J^p . NH_2$ in farblosen, bei 188 bis 189° schmelzenden Nadeln oder Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist sind, erhalten werden.

1. $C_6H_3 . CH_3 . J^p NH_2 . H_2SO_4$ bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

2. $C_6H_3 . CH_3 . J^p NH_2 . HCl$ krystallisirt in gut ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzen Nadeln.

3. $C_6H_3 . CH_3 . J^p NH_2 . H . NO_3$ bildet perlmutterglänzende, dünne, farblose oder schwach röthliche, gut krystallisirende Blätter.

### 3) Parajodbenzoësäure $C_6H_4 J^p . CO_2H$ u. Abkömmlinge von H. Glassner.

Diese noch nicht untersuchte, von Körner (Zeitschrift f. Chemie 1868, S. 326) durch Oxydation des Parajodtoluols dargestellte Säure wurde auf demselben Wege bereitet und einer genauen Untersuchung unterzogen.

Die Säure bildet farblose, fast unlösliche Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 250—251° liegt.

1. $C_6H_4 J^p CO_2Na . \frac{1}{2} H_2O$. Das Salz bildet farblose, leicht lösliche Nadeln.

2. $C_6H_4 J^p CO_2K$ scheidet sich in derben, langen, scheinbar rhombischen, sehr leicht löslichen Tafeln aus.

3. $(C_6H_4 J^p . CO_2)_2 Ca . H_2O$ entsteht aus dem Natriumsalz und Chlorcalcium und bildet nicht zu leicht lösliche, rhombische Tafeln.

4. $(C_6H_4 J^p . CO_2)_2 Sr . H_2O$ wird in perlmutterglänzenden, farblosen, leicht aus Wasser krystallisirenden Blättchen erhalten.

5. $(C_6H_4 J^p CO_2)_2 Ba . 1\frac{1}{2} H_2O$ bildet lange, rhombische Tafeln.

6. $(C_6H_4 J^p CO_2)_2 Zn . 4 H^2 O$ scheidet sich in scheinbar rhombischen, nicht sehr leicht löslichen Würfeln ab.

Parajodmetanitrobenzoësäure $C_6H_3 J^p NO_2^m . CO_2H$.

Diese neue Säure wird durch Erhitzen der Parajodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure erhalten. Sie ist in Wasser kaum, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 210°.

1. $C_6H_3 . J^p . NO_2^m . CO_2K . H_2O$ bildet sechsseitige, durch rechtwinklige Flächen abgeschnittene Säulen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser.

2. $C_6H_3 J^p NO_2^m . CO_2Na . H_2O$ erhält man in schwefelgelben, leicht löslichen Nadeln.

3. $(C_6H_3 . J^p . NO_2^m . CO_2)_2 Ca . 1\frac{1}{2} H_2O$ bildet gelbe, leicht aus Wasser krystallisirende Nadeln.

### 4) Ueber Mononitrobenzonaphtylamide, Dinitrobenzonaphtylamid und Abkömmlinge von P. Ebell.

Es ist früher von mir gezeigt worden, dass beim Nitriren des Benzoylnaphtylamids zwei isomere Mononitrobenzonaphtylamide ent-

stehen, welche sich durch ihr Verhalten gegen Wasserstoff wesentlich von einander unterscheiden. Die schwerer lösliche, bei 224° C. schmelzende Verbindung giebt mit Wasserstoff ein Monoamidobenzonaphtylamid, während aus dem isomeren, bei 174—176° schmelzenden Körper das Anhydrobenzodiamidonaphtalin vom Schmelzpunkt 210° C. entsteht.

Um das Vorhandensein einer Imidgruppe (NH) in der letzten Verbindung nachzuweisen, wurde der Wasserstoff derselben in folgender Art zu vertreten gesucht. In einer böhmischen Röhre wurde ein Theil obiger Verbindung mit überschüssigem Amyljodid auf 160 bis 170° erhitzt in der Voraussetzung, dass eine Einwirkung nach folgender Gleichung stattfinden sollte:

$$C_{10}H_6N.NH.C_6H_5.C + C_5H_{11}J = C_{10}H_6N.NC_5H_{11}.C_6H_5.C.HJ.$$

Aus dem Jodamyl setzten sich beim Erkalten Krystalle ab, welche, in wenig Alkohol gelöst, in kleinen, gelblichen Nädelchen anschossen. Diese Verbindung ist zerfliesslich in Alkohol. Um sie ganz von dem anhängenden Amyljodid zu befreien, wurde sie mit kochendem Wasser behandelt. Sie löste sich in demselben auf und krystallisirte nunmehr in kleinen, farblosen Nadeln aus. In denselben konnte Jod mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Natronlauge wirkte zersetzend auf dieselben ein und schied eine käsige Masse ab, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das schwefelsaure Salz der ursprünglichen Basis gab. Nach diesem, nur in kleinem Massstabe ausgeführten Versuch scheint sich das Jodamyl mit dem Anhydrobenzodiamidonaphtalin zu verbinden, ohne dass Amyl für Wasserstoff in die Imidgruppe eintritt. Die letztere Verbindung würde demnach etwa ein Anhydrobenzodiamidonaphtalin-Amyljodid sein von der Formel:

$$C_{10}H_6NH.\overline{N\,C_6H_5\,C.C_6H_{11}}.J.$$

Durch Alkalilauge wird das Jodamyl von der Verbindung abgespalten.

Aus dem Paramononitrobenzonaphtylamid (Schmp. 224°) entsteht beim Kochen mit Kalilauge Nitronaphtol $C_{10}H_6.NO_2.OH$, vom Schmelzpunkt 164° C. in Uebereinstimmung mit den Angaben von Andreoni und Biedermann (Jahresbericht 1873, S. 342), welche diese Verbindung aus Mononitroacetnaphtylamin in gleicher Weise darstellten.

Nitronaphtolbarium $(C_{10}H_6.NO_2.O)_2Ba.3H_2O$ entsteht aus diesem Nitronaphtol durch Kochen mit kohlensaurem Barium und Wasser. Es bildet kleine, schöne, rothe Prismen.

Dinitrobenzonaphtylamid $C_{10}H_5(NO_2)_2NH.C_6H_5CO$. Diese Verbindung entsteht beim Nitriren des Benzonaphtylamids mit

starker Salpetersäure. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, gereinigt wird sie am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie bildet kleine, bei 252° C. schmelzende Nadeln.

**Dinitroacetonaphtylamid** $C_{10}H_5(NO_2)_2NH.C_2H_3CO$. Bei einem Versuch das Dinitrobenzonaphtylamid aus Eisessig zu krystallisiren, entstand diese Verbindung, sie bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 251° C. schmelzen.

**Dinitroamidonaphtalin** $C_{10}H_5(NO_2)_2NH_2$ aus dem Dinitrobenzonaphtylamid mit alkoholischem Ammon bei 160° C. erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 233° schmelzende Nadeln.

**Diamidobenzonaphtylamid** $C_{10}H_5(NH_2)_2NH.C_6H_5CO$. Das bei 252° schmelzende Dinitrobenzonaphtylamid, mit Zinn und Salzsäure behandelt, gab ein Zinndoppelsalz, aus dem die Base als käsiger Niederschlag gewonnen wurde, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether und Wasser zersetzt sie sich.

1. $C_{10}H_5(NH_2)_2NH.C_6H_5.CO.SO_4H_2$ bildet farblose Nadeln.

2. $C_{10}H_5(NH_2)_2NH.C_6H_5CO.ClH$ bildet fadenartige, grünliche Nadeln.

**Dinitronaphtol** $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$. Diese schon von Martius (Zeitschrift für Chemie 1868, S. 80) beschriebene Verbindung entsteht aus dem bei 252° C. schmelzenden Dinitrobenzonaphtylamid mit Kalilauge. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die gelben Nadeln bei 138° C.

1. $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa.H_2O$ bildet kleine, gelbrothe Nadeln.

2. $(C_{10}H_5(NO_2)_2O)_2Ag$ bildet rothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

**Nitroamidonaphtol** $C_{10}H_5.NO_2.NH_2.OH$.

Aus der Dinitroverbindung mit Schwefelammon dargestellt, bildet die Amidonitroverbindung kleine, gelbliche, im auffallenden Licht grüne, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 130° C.

**Nitrobenzamidonaphtol** $C_{10}H_5.NO_2.NH.COC_6H_5.OH$. Aus dem Nitroamidonaphtol erhalten, bildet es, aus Alkohol krystallisirt, kleine, rothe Nadeln.

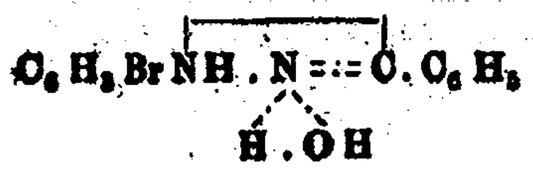
### 5) Ueber Benzanilid von Fr. Meinecke.

Ein Molekül Brom zu in Eisessig gelöstem Benzanilid gebracht, giebt farblose, dünne, grosse Tafeln von **Monobrombenzanilid** $C_6H_4BrNH.COC_6H_5$, das bei 202° schmilzt. In sehr kleiner Menge schien neben dieser Verbindung eine isomere entstanden zu sein.

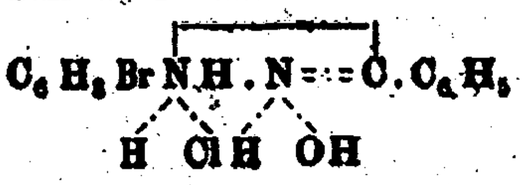
Das Monobrombenzanilid wurde mit rauchender Salpetersäure be-

handelt, dadurch entstand hauptsächlich das Monobrommononitrobenzanilid $C_6H_3Br.NO_2.NHCOC_6H_5$ in kleinen, gelben Blättern, die bei 137—138° schmolzen, neben dem in Chloroform weniger löslichen Bromdinitrobenzanilid $C_6H_2Br(NO_2)_2NH.COC_6H_5$ (Schmelzp. 195—196°).

Wird die Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so entstehen kleine, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 199°. Ihrer Formel nach könnten diese Nadeln benzoylirtes Diamidobrombenzol sein, da die Verbindung aber mit Benzoylchlorid hoch erhitzt keine Benzoylgruppe mehr aufnimmt, ferner mit Kalilauge gekocht oder mit starker Salzsäure im böhmischen Rohr sehr lange und hoch erhitzt keine Benzoylgruppe abgiebt, so muss man der Base eine andere Formel geben. Es scheint etwa folgende Zusammensetzung der Natur der Verbindung zu entsprechen:



und ihr salzsaures Salz würde dann



sein. Dies Salz bildet feine, farblose, in Wasser nicht sehr leicht lösliche Nadeln.

Das schwefelsaure Salz

$$C_6H_3BrNH.NC.C_6H_5.SO_4H_2.H.OH$$

bildet sehr kleine, in Wasser sehr schwer lösliche, farblose Nadeln.

Das salpetersaure Salz

$$C_6H_3BrNH.NC.C_6H_5.NO_3H.H.OH$$

bildet weisse, in Wasser schwer lösliche Flocken.

### 6) Ueber Metabromtoluol von E. A. Grete.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen (Diese Berichte VI, S. 801; VII, S. 795), die bei der spätern Wiederholung in jeder Beziehung als richtig gefunden wurden, theile ich hier noch zur weitern Kenntniss des Metabromtoluols folgende Ergebnisse mit.

Zunächst lieferten verschiedene Salze der Metabromtoluolsulfisäure endgültig den Beweis, dass bei der Sulfurirung des Metabromtoluols nur ein Metabromsulfitoluol entsteht.

Metabromsulfitoluol-Strontium,

$$(C_6H_3Br^{m}CH_3SO_3)_2Sr.H_2O,$$

krystallisirt in farblosen, mit breiter Basis zu Warzen vereinigten, dreieckigen Krystallen. Das Salz ist hygroskopisch.

**Metabromsulfitoluol Calcium,**

$(C_6H_3CH_3Br^mSO_3O)_2Ca.2H_2O$,

bildet klare, sechsseitige Säulen, oft zu Tafeln abgeplattet. Es ist wenig hygroskopisch.

**Metabromsulfitoluol-Magnesium,**

$(C_6H_3CH_3Br^mSN_2O)_2Mg.6H_2O$.

Schneeweisse, concentrisch-strahlige Nadeln, unter dem Mikroskope Reisern ähnlich. Sehr hygroskopisch.

**Metabromsulfitoluol-Kupfer,**

$(C_6H_3CH_3Br^mSO_3)_2Cu.4H_2O$,

konnte nur durch genaues Ausfällen des Calciumsalzes mit Kupfersulfat in blassblauen, wellenförmig vereinigten Tafeln erhalten werden. Das entwässerte Salz war schwach grünlich.

**Metabromsulfitoluol-Blei,**

$(C_6H_3CH_3Br^mSO_3)_2Pb.3H_2O$,

bildet rosettenartig gruppirte, scharf ausgebildete Tafeln.

**Metabromsulfitoluol-Kalium,**

$C_6H_3CH_3Br^mSO_3K$,

schied sich in länglichen, dünnen, klaren Tafeln ab, die mit KOH geschmolzen die violette Reaction der Salicylsäure gaben, was wegen der häufig bei Schmelzversuchen beobachteten Atomverschiebung noch kein ausreichender Beweis für die Stellung der Sulfügruppe in obigen Salzen an der Orthostelle ist.

Ebenso können die in diesen Berichten VII, 796 gemachten Angaben über die Nitroderivate des Metabromtoluols durchaus bestätigt werden.

Das bei gelinder Einwirkung nicht zu starker, rauchender Salpetersäure entstehende **Mononitrobromtoluol**

$C_6H_3(NO_2)Br^mCH_3$

ist in unreinem Zustande ein gelbliches Oel, aus dem der grösste Theil der Mononitroverbindung rein durch Kälte und Umkrystallisiren aus Alkohol, als gut ausgebildete, compakte Krystalle des rhombischen Systems abgeschieden wurden, bald grossplattig, bald säulenförmig. Sie hatten constant den Schmelzpunkt 54—55°. Sowohl die Krystallisation als auch die Auflösung der Krystalle in Alkohol ist von einem schwachen Knistern begleitet.

Dass das bei der Nitrirung entstehende Oel nur durch geringe Verunreinigung flüssig erhalten ist, und nicht nach Wroblewsky's Behauptung zwei Isomere enthält, wird durch die vollständige Identität der beiden sowohl aus reinem Metabromnitrotoluol, Schmelzp. 54—55°, als auch dem von diesen Krystallen befreiten, rückständigen Oele dargestellten Amidobasen und ihren Salzen, sowie auch durch die Gleichheit der Schmelzpunkte der Acetderivate jener bewiesen.

**Monoamidometabromtoluol,**

$C_6 H_3 Br^m CH_3 NH_2$,

bildet vorzüglich ausgebildete, compakte, klare Rhomboeder. In Alkohol leicht, in $H_2O$ schwer löslich. Momentan bei $57\frac{1}{2} - 58^0$ schmelzend.

**Metabromamidotoluolsulfat,**

$(C_6 H_3 CH_3 Br^m NH_2 H)_2 SO_4$,

krystallisirt aus Wasser in quadratischen Täfelchen.

**Salpetersaures Metabromtoluidin,**

$C_6 H_3 CH_3 Br^m NH_2 . HNO_3$,

scheidet sich in sechseitigen, pyramidal zugespitzten, häufig abgeplatteten Nadeln aus.

**Salzsaures Metabromtoluidin,**

$C_6 H_3 CH_3 Br^m NH_2 HCl$,

bildet lange, dünne, fiedertheilige, oft abgeplattete, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

**Oxalsaures Metabromtoluidin,**

$(C_6 H_3 CH_3 Br^m NH_2 . H)_2 C_2 O_4$,

krystallisirt in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Ebenso bewiesen die sowohl aus dem festen Mononitrobromtoluol vom Schmelzp. 54—55° als aus dem flüssigen dargestellten Metabromacettoluidine durch vollkommen gleiche Krystallform und gleichen Schmelzpunkt, dass bei der Nitrirung des Metabromtoluols nur ein Nitroprodukt entsteht.

**Metabromacettoluidin,**

$C_6 H_3 Br CH_3 NH . COCH_3$,

krystallisirt aus Wasser in schneeweissen, haarfeinen, korallenähnlichen Gebilden, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Schmelzp. 156°, wodurch es sich zugleich nach Ann. d. Ch. u. Ph. 168, 161 als Orthotoluidinverbindung charakterisirt.

Hierfür jedoch einen direkten Beweis durch Entbromung zu geben, wobei sich das bei 107° schmelzende, bekannte Orthoacettoluidin hätte ergeben müssen, gelang wegen vollständiger Zersetzung bisher nicht.

Bei stärkerer Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Metabromtoluol tritt ein Dinitroprodukt

**Dinitrometabromtoluol**

$C_6 H_2 Br^m (NO_2)_2 CH_3$,

auf, das in blassgelblichen, oft etwas abgeplatteten, langen Säulen oder Nadeln krystallisirt und bei 103—104° schmilzt. Es zeigt beim Auflösen und bei der Krystallisation kein Knistern, wie die Mononitroverbindung.

Durch nascirenden Wasserstoff wurde hieraus ein

Diamidometabromtoluol
$C_6H_2CH_3Br^m(NH_2)_2$,
in glänzenden, rhombischen, oft flügelartig vereinigten Täfelchen erhalten vom constanten Schmelzpunkt 107°.

Das schwefelsaure Salz $C_6H_2CH_3Br(NH_2)_2H_2SO_4$ krystallisirt aus Wasser in schönen, kleinen, sechseitigen Säulen.

Das salzsaure Salz $C_6H_2CH_3Br(NH_2)_2(HCl)_2$ bildet lange, vielfach verzweigte, oft spitze, farblose Nadeln.

Das salpetersaure Salz $C_6H_2CH_3Br(NH_2)_2(HNO_3)_2$ schiesst in skelettartigen Gebilden an, deren sägeförmige Rippen mit grossem, scharf ausgebildeten, würfelförmigem Kopfe enden.

Das oxalsaure Salz $C_6H_2CH_3Br(NH_2)_2H_2C_2O_4$ erscheint unter dem Mikroskop als rosettenförmig vereinigte Nadeln.

### 7) Zur Abwehr von H. Hübner.

In neuerer Zeit werden die Chemiker, welche den neusten Ansichten huldigen, sehr häufig der Oberflächlichkeit angeklagt und doch scheint mir, werden die Untersuchungen derselben im Durchschnitt immer genauer und sorgfältiger, wie dies von jeder späteren Arbeit den früheren gegenüber selbstverständlich verlangt werden muss.

Auch über die Aufstellung sehr gewagter Formeln wird geklagt, während auch dieser grosse Fehler eher ab, als zu zunehmen scheint. Zudem wird jeder zugeben, der die Abhandlungen der Vertreter älterer Richtungen liest, dass er auf manche fragwürdige Formel gestossen ist. Ich glaube, es ist nicht gut, wenn solche Beschuldigungen, die das Kind mit dem Bade ausschütten, unwiderlegt, wiederholt von sehr bedeutenden Forschern ausgesprochen werden und erlaube mir daher die folgenden, mich betreffenden, thatsächlichen Berichtigungen hier aufzuführen.

Die Verurtheilung der neueren Ansichten und worauf ich hier hinweisen möchte, der Art der neueren Untersuchungen, ist besonders oft von Kolbe ausgegangen. Kolbe sagt in seinem Rückblick auf das Jahr 1874 (J. f. pr. Ch. 1874, 451): „Da die Jünger der Lagerungschemie, welche die Schmelzungen mit Kalihydrat als Mittel benutzen, um aus deren Ergebnissen Ortsbestimmungen für die Atome zu machen, es unterlassen oder nicht für nöthig erachtet haben, die Brauchbarkeit der Methode überhaupt zu prüfen, und die Grenze zu ermitteln, innerhalb welcher sie constante Resultate liefert, so hat unlängst mein Assistent Hr. Ost sich der Mühe unterzogen, diese Frage einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterziehen."

Hierauf möchte ich das Nachfolgende bemerken. Schon im Juli 1869 schrieb ich (Zeitschr. f. Ch. N. F. V, 516)[1]: „Ich habe die

[1]) Vergl. auch Ann. Chem. 158, 28.

Umsetzung der Brom- und Chlorbenzoësäuren mit schmelzendem Kali nie für geeignet gehalten, um Isomerieverhältnisse der Säuren zu erforschen, da die Umsetzung bei zu hohen Wärmegraden (190 bis 280°) erst vor sich geht, daher viele Nebenzersetzungen und Umlagerungen eintreten können."

Dann habe ich mit sehr grosser Sorgfalt nachgewiesen, dass die reine Metabrombenzoësäure (Schmpt. 155—156°) beim Schmelzen mit Kali die nicht zugehörige Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure) liefert. Diese Versuche wurden, um jeden Irrthum zu vermeiden, wiederholt, da hier nur die mit vollständig reiner Metabrombenzoësäure ausgeführten Versuche (Ann. Chem. 162, 71) einen Werth haben können.

Damals stand ich mit meiner Ansicht ziemlich allein, jetzt habe ich viele Gesinnungsgenossen [1]), die nur mit grösster Vorsicht, erst nach Erforschung der möglicherweise auftretenden, nicht beabsichtigten Zersetzungen und deren Ausdehnung, die Kalischmelze als Grundlage für theoretische Betrachtungen benutzen.

Ich habe an dem angeführten Ort ausgesprochen, die Salicylsäure entstände aus der Metabrombenzoësäure dadurch, dass sich erst Brombenzol und Bikaliumcarbonat bilde und das Brombenzol dann mit Kali Phenol gebe, welches hierauf in der Art, wie dies die Versuche von v. Barth (Ann. Chem. 156, 93; 159, 235; 164, 144) und von mir (a. a. O.) lehren, in Salicylsäure und Oxybenzoësäure und wie ich damals schon vermuthete, in Paraoxybenzoësäure übergehe. Die Paraoxybenzoësäure kann aus dem Phenol mit Bikaliumcarbonat, oder wie in den Versuchen von Ost aus der erst gebildeten Salicylsäure entstanden sein, wenn nicht bei diesen Versuchen auch zunächst eine Phenolabspaltung eingetreten ist und dann bei einem bestimmten Wärmegrad Paraoxybenzoësäurebildung?

Jener Ansicht widersprach v. Barth, da er meinte, Brombenzol und Kaliumhydroxyd zerlegten sich nicht. Dieser Einwand erscheint mir noch immer nicht stichhaltig, da es sich wohl sicher nur um den Wärmegrad handelt (der durch die sg. Reactionswärme bei Einwirkung von Kali auf Brombenzoësäure in der unmittelbaren Nähe der Umsetzung sehr hoch sein kann), um das Kali auf Brombenzol wirksam zu machen; gleichzeitig muss natürlich eine Verflüchtigung des Brombenzols vermieden werden, was nicht leicht ausführbar ist. Ich will aber nicht behaupten, dass meine Ansicht nach den vorliegenden Versuchen wahrscheinlicher ist als die andere.

Der von Kolbe beobachtete Unterschied in der Wirkung des Metalls (Kalium oder Natrium) beim Schmelzen der Salicylsäure mit Alkalihy-

[1]) Nachdem ich diese Zeilen geschrieben hatte, erhielt ich erst das neuste Heft dieser Berichte, in dem Fittig und Meyer ihre schönen Versuche (S. 362) beschreiben, die meine Ansicht so ausgezeichnet unterstützen.

droxyd, scheint nur von der, durch die verschieden lebhafte Einwirkung der Metalle hervorgerufenen, grösseren oder geringeren Wärmeentwicklung herzurühren. Auch der Einfluss der Menge des Alkalis kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass das Alkali als nicht guter Wärmeleiter wie eine abkühlende Verdünnung wirkt. — Ich will hier ferner einige Bemerkungen anknüpfen, die, wie sich zeigen wird, mit der hier bekämpften Verurtheilung der neuen Art der Beweisführung nichts zu thun haben.

In letzter Zeit sind von verschiedenen Seiten gegen den von Kekulé in weitsichtigster Weise begründeten Bau der neueren Ansichten Bedenken erregt worden, da man, diesen Ansichten zuwider, vier isomere bisubstituirte Benzole gefunden haben will.

Ich muss gestehen, dass die sorgfältigen und schwer zu wiederholenden Versuche von Hlasiwetz und Habermann (Ann. Chem. 175, 72) mich noch nicht vollständig von dem Vorhandensein der vier Bihydroxylbenzole überzeugen, da die längst bekannten Bihydroxylbenzole nicht genau genug untersucht sind, ihr Molekulargewicht ist nicht festgestellt, und kleine Verunreinigungen können Unterschiede in den Eigenschaften gleicher Verbindungen hier hervorbringen. Wie weit der Bau der neueren Ansichten durch die Entdeckung eines vierten Bihydroxylbenzols abgeändert werden müsste, ist daher wohl noch nicht zu erörtern.

Ferner will Fittica (D. B. 1875, 252) für eine alte (Schmpt. 142°) zwei neue Nitrobenzoësäuren erhalten haben, da seine Behauptungen bisher nur auf Schmelzpunktsbestimmungen ungenügend gereinigter Säuren beruhen, so besitzen sie noch keine Beweiskraft daher möchte ich hier auf die Bestimmungen hinweisen, die in der vorstehenden Abhandlung (über die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure, S. 466) aufgeführt sind und die, wie ich glaube, das Vorhandensein der bei 142° schmelzenden Metanitrobenzoësäure ausser Zweifel setzen.

Meiner Ansicht nach spricht es für das Vorhandensein von nur drei isomeren bisubstituirten Benzolen, dass man, als man noch nicht befangen durch eine Theorie arbeitete, höchstens drei isomere derartige Benzolabkömmlinge auffand, darum eben Kekulé diese Beobachtung zum Aufbau seiner Ansichten benutzte Gewiss ist es unbedingt nöthig, diese noch nicht endgültig abgeschlossene Frage nach allen Richtungen hin genau zu prüfen, nur darf man wohl eine grössere Schärfe in der Untersuchung beanspruchen, als auf die zuletzt angeführte Arbeit verwendet worden ist.

Endlich sehe ich mich genöthigt, folgende Bemerkung zu der Abhandlung von Limpricht und Pagel (d. B. 1874) zu machen. Die Verfasser sagen S. 1393: „Die von Hübner und Post untersuchte Orthobrommetasulfotoluolsäure lieferte ein Chlorür und Amid, welche

nach der Beschreibung mit den von mir untersuchten übereinstimmten; aber der Krystallwassergehalt der meisten Salze wurde wurde anders gefunden."

Limpricht und Pagel finden für ihr Chlorid der Schmelzpunkt 53°, für ihr Amid den Schmelzpunkt 134—137°. Müller, Post und ich (Ann. Chem. 169, 34) fanden für das Chlorid den Schmelzpunkt bei 52—53°; für das Amid 133—134°. Die Uebereinstimmung ist hier gross genug, und eine Gleichheit der auf verschiedenen Weg erhaltenen Verbindungen zu vermuthen. Freilich könnten sich die hier in Frage kommenden isomeren Verbindungen möglicherweise nur wenig unterscheiden. Jedenfalls sind die Analysen und Wasserbestimmungen von uns meist wiederholt mit ungewöhnlicher Sorgfalt ausgeführt worden, wie doch wohl aus der Abhandlung hervorgeht, daher werden, wenn hier Gleichheit vorhanden ist, z. B. die „warzigen Krystalle" $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba\frac{1}{2}H_2O$ von Limpricht und Pagel, bei weiterer Reinigung sicher in die grossen, farblosen, rhomboïdalen Tafeln $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba.2H_2O$ übergehen, die wir beschrieben haben.

S. 1394 sagen Limpricht und Pagel: „Aus der Orthobrommetasulfotoluolsäure von Hübner und Post erhielt Müller (Ann. Chem. 169, 47) die Metasulfotoluolsäure, welche mit der hier beschriebenen Säure identisch erklärt werden müsste, wenn sich nicht eine Differenz im Schmelzpunkt des Amids fände, den Müller bei 90—91° liegend fand."

Limpricht und Pagel fanden den Schmelzpunkt des Amids bei 104°.

Wir haben die Schmelzpunktbestimmung für unser Amid jetzt wiederholt und haben den früher von uns gegebenen Schmelzpunkt (90°) vollständig bestätigt gefunden

Auch hier dürfen die erheblichen Unterschiede im Krystallwassergehalt der Salze der von Limpricht und Pagel und der von uns untersuchten Säure, nicht auf Versuchsfehler in unserer Untersuchung, zurückgeführt werden.

Göttingen, den 8. April 1874.

---

## 155. E. Wroblevsky: Ueber die isomeren Bromnitrotoluole.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gemeinschaftlich mit A. Kurbatoff habe ich gezeigt, dass beim Nitriren von Parabromtoluol zugleich zwei isomere Bromnitrotoluole entstehen, von welchen das eine bei 43° schmilzt, das andere dagegen in der Kälte flüssig bleibt. Aus den Beobachtungen von Beilstein und Kuhlberg folgt, dass Para- und Orthonitrotoluol beide beim

Nitriren ein und dasselbe Dinitrotoluol mit der Constitution p — o liefern. Bei der Reduction dieses Dinitrotoluols in der Kälte mit $H^2S$ wird nur die Para-$NO^2$-Gruppe in $NH^2$ übergeführt.

Indem Heinemann diese $NH^2$-Gruppe durch Br ersetzte, erhielt er ein Bromnitrotoluol, $C^7H^6Br,NO^2$, welches den Schmelzpunkt 45° hatte.

Ich hielt das von mir und Kurbatoff erhaltene, bei 43° schmelzende Bromnitrotoluol für identisch mit der Heinemann'schen Verbindung, was auch durch die Untersuchung der Reductionsprodukte beider Verbindungen bestätigt wurde.

Bekanntlich hat nun Richter vermittelst der von ihm entdeckten Cyankaliumreaction das feste Bromnitrotoluol in Isophtalsäure übergeführt, was der jetzt allgemein herrschenden Ansicht von der Zugehörigkeit der Salicylsäure zu der Phtalsäurereihe widerspricht.

Es ist aber bis jetzt Niemandem folgender, diesen Widerspruch erklärender Umstand aufgefallen. Beim Nitriren des Parabromtoluols können nur zwei Isomere, p—o und p—m entstehen. P—o ist die von Heinemann erhaltene Verbindung; p—m wurde zuerst von Beilstein und Kuhlberg[1]) auf folgendem Wege erhalten. Beim Nitriren von Paratoluidin nimmt die $NO^2$-Gruppe die Metastellung ein und es entsteht $C^7H^6.NH^2,NO^2$; durch Ersetzen von $NH^2$ durch Br erhält man $C^7H^6Br,.NO^2$. Dieser Körper ist fest und schmilzt bei 54°.

Richter wandte bei seiner Reaction ein bei 42° schmelzendes Bromnitrotoluol an und hatte hierbei offenbar ein Gemisch zweier, bei 45° und 34° schmelzender Isomere, welche in der Kälte zugleich aus dem rohen, nitrirten Parabromtoluol krystallisiren; die übrig bleibende Flüssigkeit erstarrt nicht wegen der beigemengten Verunreinigungen, wie es schon oft bei verschiedenen Nitroverbindungen beobachtet wurde. Dadurch erklärt sich, weshalb Richter Spuren von Isophtalsäure erhielt, ohne in seinem Ausgangsmateriale die Gegenwart des ihr zugehörigen Isomeren voraussehen zu können. Dieses wird auch durch den niedrigen Schmelzpunkt (42°) des von ihm angewandten Bromnitrotoluols bestätigt.

Die oben angeführte Erklärung versuchte ich experimentell zu bestätigen. Umkrystallisirtes Parabromtoluol wurde nitrirt, die in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse stark abgepresst, destillirt und in einem bedeutendem Volumen Alkohol gelöst. Beim ruhigen Stehen der Lösung schieden sich aus derselben nach einigen Tagen Krystalle aus, die bei 45° schmolzen. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge lieferte noch mehrere Krystallisationen, welche successive den

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 344. (Die Abhandlung enthält noch die frühere Nomenclatur.)

Schmelzpunkt 43° u. s. w. bis 39° hatten. Die letzten Mutterlaugen setzten eine Flüssigkeit ab, die nur im Schnee erstarrte und circa 10 pCt. der ganzen gelösten, festen Masse bildete. Offenbar hatten diejenigen Chemiker, welche mit festem Bromnitrotoluol arbeiteten, es immer mit Gemischen zweier Isomeren zu thun. Ich versuche gegenwärtig, die beiden Isomeren vermittelst ihrer Sulfoderivate von einander zu trennen, ohne jedoch bis jetzt das erwünschte Ziel erreicht zu haben.

---

## 156. E. Wroblevsky: Zur Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 22. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Meine Beobachtungen machen es mir jetzt möglich, experimentell zu beweisen, dass im Moleküle des Toluols sich zwei Wasserstoffatome befinden, die, einzeln durch Brom ersetzt, ein und dasselbe Bromtoluol liefern. Hiermit wird die Ansicht, dass die Anzahl der Biderivate des Benzols die Zahl drei nicht übersteigen kann, wesentlich bestätigt.

Bei der Einwirkung des Broms auf Acetparatoluid tritt ersteres in die Metastellung. Dieses wurde von mir bewiesen, indem ich das so erhaltene Bromtoluidin, nach Griess, in Bromtoluol überführte und aus letzterem, durch Behandlung mit $C^2H^5Br$ und Na, ein Aethyltoluol erhielt, welches bei der Oxydation Isophtalsäure lieferte.

Das Acetmetabromparatoluidin, durch Einleiten von mit Brommdampf gesättigter Luft in eine Lösung von Acetparatoluidin in Essigsäure erhalten, wurde nitrirt. Die erhaltene Nitroverbindung hatte die Zusammensetzung $C^7H^5.NO^2.Br_m(NH.C^2H^3O)_p$. Sie krystallisirte aus Alkohol oder aus verdünnter Essigsäure in feinen, weissen Nadeln, die bei 210°.5 schmolzen.

Dieses Acetnitrobromtoluidin zersetzt sich allmälig beim Kochen mit einer genügenden Quantität von Natronlauge und es destillirt hierbei mit den Wasserdämpfen Nitrobromtoluidin, $C^7H^5NO^2Br_mNH^2_p$, welches aus verdünnter Essigsäure in schönen, orangerothen, bei 64°.5 schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Nitrobromtoluidin wurde, nach Griess, in Nitrobromtoluol übergeführt. Letzteres krystallisirte aus Alkohol in weissen, glänzenden Prismen, welche bei 86° schmolzen und bei 269—270° siedeten. Bei der Reduction mit Sn und HCl lieferte es Bromtoluidin, $C^7H^6Br_mNH^2$, welches bei —20° flüssig blieb, bei 255—260° siedete und bei 19° das spec. Gew. 1.442 hatte.

Das so dargestellte Bromtoluidin verbindet sich mit Säuren zu schön krystallisirenden Salzen.

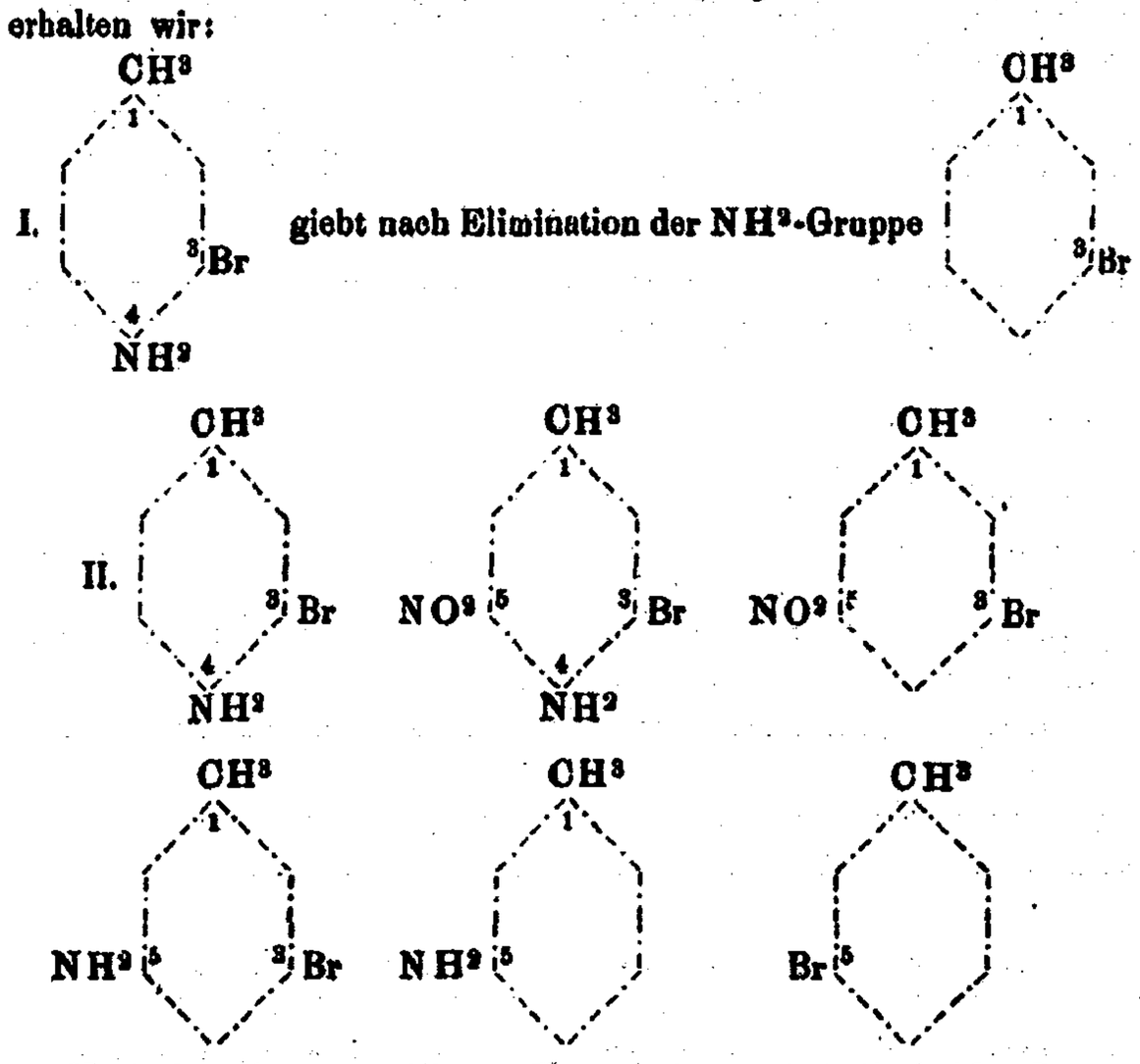
Das salzsaure Salz, $C^7H^6BrNH^2.HCl$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es sublimirt wie Salmiak und wird aus den Lösungen durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Das salpetersaure Salz, $C^7H^6BrNH^2\ HNO^3$, krystallisirt in langen, rosafarbigen Nadeln. 1000 Th. Wasser bei 18° lösen 24.9 Th. des Salzes.

Das schwefelsaure Salz, $(C^7H^6BrNH^2)^2H^2SO^4$, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Bei der Reduction des beschriebenen Bromtoluidins mit Natriumamalgam wurde, nach etwa zweiwöchentlichem Erwärmen auf dem Wasserbade, Metatoluidin erhalten. Dasselbe war flüssig, siedete bei 197° und gab ein bei 65°.5 schmelzendes Acettoluid. Nach der Griess'schen Reaction wurde es in Bromtoluol übergeführt, welches bei der Oxydation die bei 154° schmelzende Metabrombenzoësäure lieferte.

Drücken wir die beschriebenen Uebergänge schematisch aus, so erhalten wir:




Nach der oben angeführten Untersuchung sind die beiden Bromtoluole 1 : 3 und 1 : 5 in ihren Eigenschaften identisch, wodurch die Theorie von Kekulé vollkommen bestätigt wird.

Die gegenseitige Stellung von Br und $CH^3$ in den Bromtoluolen ist jetzt für vier mögliche Fälle untersucht; da bis jetzt ein Para-, ein Ortho- und zwei Metabromtoluole erhalten worden sind. Es bleibt nur noch die fünfte mögliche Stellung des Br einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Berücksichtigt man hierzu die Arbeit

von Ladenburg über die Constitution des Mesitylens, so wird wohl die Möglichkeit eines vierten Isomeren für Biderivate des Benzols sehr zweifelhaft erscheinen.

---

## 157. A. Stutzer: Untersuchungen über die Rohfaser der Gramineen.

(Eingegangen am 22. April; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von verschiedenen Chemikern und Physiologen ist die Beobachtung gemacht, dass im thierischen Organismus der Pflanzenfresser nach Genuss bestimmter Vegetabilien eine vermehrte Hippursäurebildung stattfindet. Meissner[1]) und Shepard beobachteten nach Fütterung von Gräsern, besonders aber nach der aus Gramineen erhaltenen Rohfaser eine reichliche Hippursäurebildung. Die Ursache dieser Bildung ist bisher nicht aufgeklärt. Der Zweck meiner Untersuchungen über die Rohfaser der Gramineen war der, festzustellen, ob in der Rohfaser Benzolverbindungen präformirt enthalten sind, die zur Bildung von Hippursäure im thierischen Organismus direct Veranlassung geben. Der grösste Theil der Rohfaser besteht aus Cellulose. Dieselbe lässt sich durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig ausziehen, da ein Theil der Cellulose so sehr von den incrustirenden Stoffen (organische Verbindungen mit hohem Kohlenstoffgehalt, Kalk und Kieselsäure) imprägnirt ist, dass die Schwefelsäure nicht direct darauf einwirken kann. Isomere Cellulosen konnte ich nicht beobachten. Das von einigen Chemikern für eine isomere Cellulose gehaltene Lignin lässt sich leicht in einen Körper überführen, der alle Reactionen der gewöhnlichen Cellulose giebt und ist nach meiner Ansicht mit den vorhin erwähnten incrustirenden Stoffen bald mehr, bald weniger imprägnirte, gewöhnliche Cellulose.

Durch Oxydation der Rohfaser mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.33 erhielt ich Bernsteinsäure und Korksäure, daneben in grosser Menge die durch Oxydation der Cellulose entstehende Oxalsäure. Um auf Benzolverbindungen zu untersuchen wurde die Faser allmählig in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. conc. Schwefelsäure eingetragen und zwar in solchem Verhältniss, dass Salpetersäure im Ueberschuss blieb, und das Gemisch nach vollendeter Einwirkung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Nitrirung geschah in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben um die Entweichung flüchtiger Körper zu verhindern. Sämmtliche Faser wurde gelöst.

Waren irgend welche Verbindungen der Benzolgruppe zugegen, so mussten diese nicht nur durch die Einwirkung einer so concentrir-

---

1) Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Meissner und Shepard. Hannover 1866.

ten, heissen Salpetersäure in Mononitroverbindungen übergeführt werden, sondern es war sogar zu erwarten, dass durch Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure Di- oder Trinitroverbindungen entstehen würden. Die Lösung enthielt Bernsteinsäure, Oxalsäure, Korksäure. Benzolverbindungen waren nicht darin nachzuweisen.

Bei dem Versuch, der Rohfaser die Cellulose durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu entziehen, konnte ich in der schwefelsauren Flüssigkeit nur Traubenzucker nachweisen. Von den sog. incrustirenden Körpern war ausser Kalk nichts in Lösung gegangen. Hierbei prüfte ich auch die von Tollens[1]) zuerst aus Levulose dargestellte Levulinsäure. Ich konnte durch Silbernitrat den von Tollens als charakteristisch angegebenen krystallinischen Niederschlag nicht beobachten. Nach neueren Untersuchungen von Bente[2]) lassen sich aus Cellulose geringe Mengen von Levulinsäure darstellen. Bente macht zugleich darauf aufmerksam, dass die Levulinsäure durch Salzsäure in höherer Temperatur verharzt wird. Ich hatte die Schwefelsäure durch Bariumchlorid entfernt, ausserdem noch freie Salzsäure zugesetzt und dann eingedampft. Es kann also die Levulinsäure beim Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit zerstört sein. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Prüfung auf Levulinsäure ohne Anwendung von Salzsäure und Bariumchlorid zu wiederholen.

Wien, April 1875. (Agriculturchem. Laborat. des Prof. Zöller.)

---

## 158. P. A. Siljeström: Ueber das Moriotte'sche Gesetz. Erwiderung an Hrn. D. Mendelejeff.

(Eingegangen am 24. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten VII, S. 1339, findet sich eine Kritik meiner Versuche über die Dichtigkeits- und Elasticitätsveränderungen der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre, und zwar will deren Verfasser, Hr. Mendelejeff, nicht nur meine Beobachtungen, sondern auch meine Berechnungsmethode verdächtigen. Soviel aber muss doch Hr. Mendelejeff mir gleich zugeben, dass von seinem Standpunkte aus nicht beide auf einmal fehlerhaft sein können. Denn da hier nicht etwa die Rede von einem etwas grösseren oder etwas kleineren absoluten Werth einer gegebenen Quantität ist, sondern von zwei einander diametral entgegengesetzten Richtungen des Endresultates, so ist offenbar, dass wenn sowohl die Berechnung als die Beobachtungen unrichtig wären, so müsste der eine Fehler den anderen aufheben und

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 1878.
[2]) Diese Berichte VIII, S. 416.

somit am Ende meine Schlüsse richtig sein, was doch Hr. Mendelejeff nicht gestattet. Wir werden sehen, wie es sich mit dem einen und dem anderen verhält, und zwar erstens in Betreff der Beobachtungen.

1. Hr. Mendelejeff meint, dass meine Beobachtungsmethode „die erhebliche Mangelhaftigkeit in sich schliesse, dass in einer gegebenen Beobachtung immer die Fehler aller vorhergehenden mit inbegriffen sind". Dies beweist aber nur, dass Hr. Mendelejeff die Methode gar nicht verstanden, da es von selbst einleuchtet, dass die Beobachtung auf jeder einzelnen Beobachtungsstufe von der vorhergehenden oder nachfolgenden absolut unabhängig ist, was die Hauptsache betrifft. Was den Einfluss der Ablesungsfehler betrifft, so verhält es sich damit so, dass wenn ein Fehler auf einer vorhergehenden Beobachtungsstufe ein zu grosses Resultat herbeiführt, so muss derselbe auf der nächstfolgenden Stufe zu einem zu kleinen Resultate beitragen, was doch nicht gleichbedeutend ist mit einer Anhäufung der Fehler. Im Gegentheil, wenn man, wie ich gethan, das Mittel aus den Beobachtungen auf zwei oder mehreren auf einander folgenden Beobachtungsstufen nimmt, so wird hierdurch eine bedeutende Compensation der Fehler gemacht, wie ich übrigens schon in der Abhandlung bemerkt.

2. Hr. Mendelejeff rügt, dass ich keine „Correction für die Temperatur der Luft ausserhalb des Bades" gemacht. — Was im Allgemeinen die thermometrischen Messungen betrifft, kann ich mich allerdings nicht jener Genauigkeit rühmen, die sich bis auf den tausendsten Theil eines Grades erstreckt; aber die hier fragliche Correction entspricht doch in maximo nur einem Temperaturunterschiede von etwa $\frac{1}{100}$ Grad, dessen Einfluss ganz ohne Bedeutung ist, und bei den niederen Drucken ist dieser Unterschied verschwindend klein. Somit kann ich wirklich nicht einsehen, wie jene Vernachlässigung meinerseits das Resultat in irgend einem merkbaren Maasse habe beeinträchtigen können.

3. Hr. Mendelejeff rügt ferner, dass ich keine Correction für „die Zusammendrückbarkeit der Behälter bei wachsendem Druck" gemacht. Diese Bemerkung ist ganz richtig (die Sache habe ich selbst erwähnt), und kann Hr. Mendelejeff, auf sichere Daten in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit des Messings gestützt, beweisen, dass Behälter von einer Form und Grösse, wie die von mir angewendeten und von einer Wanddicke von etwa 5 bis 6 Millimetern, sich merklich zusammendrücken lassen unter einem Druck von höchstens $\frac{1}{3}$ Atmosphäre (das ist nämlich in maximo der Unterschied des Druckes bei zwei auf einander folgenden Verdünnungen, — bei den niedrigsten Drucken geht dieser Unterschied nur bis zu einigen Millimetern), so muss ich gestehen, dass hier wirklich ein Fehler begangen worden

sei, doch aber ein Fehler, der ganz entgegengesetzt den von mir gefundenen Resultaten hätte wirken sollen.

4. Hr. Mendelejeff hat auch die Bemerkung gemacht, dass mein Barometer „nicht selbstständig controlirt" gewesen sei. In Betreff dieser Bemerkung, die mir ein wenig unerwartet erschienen ist, kann ich nichts besseres thun, als auf die Abhandlung hinweisen. Dass das Quecksilber des Barometers und der Manometer nicht chemisch rein gewesen, ist wahr: aber es ist auch wahr, wie man aus der Formel sieht, dass dies nicht den geringsten Einfluss auf die Resultate habe ausüben können.

5. Hr. Mendelejeff hat einige Anmerkungen, die ich selbst in Bezug auf die manometrischen Vorrichtungen gemacht, vorgehoben, und zwar mit Recht: doch sieht man aus dem, was ich darüber mitgetheilt, dass die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler nicht gross genug sind um das Hauptresultat in erheblichem Maasse zu beeinträchtigen. Um aber diese Frage von den Beobachtungsfehlern auch von einer anderen Seite zu beleuchten, will ich hier beispielsweise aus einem späteren Zusatze zu meiner Abhandlung[1]) die folgende, für diesen Zweck genügende Berechnung der Beobachtungen, die bei dem höchsten und dem niedrigsten Drucke gemacht worden sind, mittheilen:

| Berechnet nach dem Mariotte'schen Gesetz. | Beobachtet. | Unterschied. |
|---|---|---|
| mm. | mm. | mm. |
| 503.360. | 503.412. | — 0.052. |
| 496.885. | 497.100. | — 0.215. |
| 502.517. | 502.508. | + 0.009. |
| 507.413. | 506.804. | + 0.609. |
| 510.562. | 510.669. | — 0.107. |
| 512.549. | 512.520. | + 0.029. |
| 515.293. | 515.329. | — 0.036. |
| 518.926. | 518.635. | + 0.291. |
| 524.457. | 524.507. | — 0.050. |
| 522.526. | 522.836. | — 0.310. |
| 521.093. | 521.354. | — 0.261. |
| 521.536. | 521.646. | — 0.110. |
| 522.872. | 523.815. | — 0.943. |
| 525.736. | 526.083. | — 0.347. |
| 530.620. | 530.578. | + 0.042. |
| 529.432. | 529.181. | + 0.251. |
| 6.665. | 6.559. | + 0.106. |
| 7.054. | 7.126. | — 0.072. |
| 6.525. | 6.701. | — 0.176. |

[1]) „Om mariotteska lagen", in dem „Bihang till Kongl. Vet.-akad. Handl." Bd. 2, No. 10.

| Berechnet nach dem Mariotte'schen Gesetz. mm. | Beobachtet. mm. | Unterschied. mm. |
|---|---|---|
| 6.782. | 7.142. | —0.360. |
| 6.821. | 6.758. | +0.063. |
| 7.820. | 7.882. | —0.062. |
| 7.983. | 7.957. | +0.026. |
| 7.894. | 8.156. | —0.262. |
| 8.129. | 8.268. | —0.139. |
| 8.272. | 8.353. | —0.081. |
| 7.094. | 6.889. | +0.205. |
| 7.090. | 7.078. | +0.012. |

Mit den leider nur zu grossen Beobachtungsfehlern, die ich nicht habe vermeiden können, wäre es allerdings vermessen, wenn ich meine Beobachtungen als etwas Absolutes betrachten wollte, zumal da die mittleren Unterschiede auf den verschiedenen Beobachtungsstufen im Maximo nur bis auf 2 Zehntel des Millimeters steigen; aber der Umstand, dass diese mittleren Unterschiede überhaupt in derselben Richtung gehen, scheint mir doch nicht ganz ohne Bedeutung zu sein, da es sich hier um nicht weniger als 195 unabhängige Beobachtungen bei 13 verschiedenen Drucken zwischen $1-\frac{1}{100}$ Atmosphäre handelt.

---

1. Was demnächst die Berechnung betrifft, so ist dieselbe übrigens einfach, und es wundert mich sehr; dass sie zu irgend einem Missverständniss habe Anlass geben können. Wenn (mit Weglassung aller Correctionen) $V$ das ursprüngliche Volumen und $E$ die Elasticität ist, so wird nach dem Mariotte'schen Gesetze, wenn sich $V$ zu $V+V'$ ausdehnt, die neue Elasticität $E' = \frac{EV}{V+V'}$. Statt dieser beobachtet man aber $E''$, die $= mE'$ gesetzt werden mag. Dann hat man

$$\frac{V+V'}{V} = \frac{mE}{E''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Mag dies bei dem höheren Druck sein. Auf dieselbe Weise findet man bei einem niederen Druck

$$\frac{V+V'}{V} = \frac{ne}{e''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wenn $e, e', e'', n$ den Quantitäten $E, E', E'', m$ entsprechen, und folglich $e'' = ne'$ gesetzt wird.

Weil aber $\frac{V+V'}{V}$ eine constante Quantität ist, so wird zufolge (1) und (2)

$$\frac{mE}{E''} = \frac{ne}{e''}$$

und da meine Beobachtungen überhaupt $\frac{e}{e''} < \frac{E}{E''}$ geben[1]), so muss auch $n > m$ sein, das heisst

$$\frac{e''}{e'} > \frac{E''}{E'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Demnach wird bei steigender Verdünnung die wahre Elasticität immer grösser im Verhältnisse zu der nach dem Mariotte'schen Gesetze berechneten.

Hr. Mendelejeff macht allerdings hiergegen die Einwendung, dass bei den zwei niedrigsten Drucken die beobachteten Werthe = 1.46122 und 1.46511 gewesen, und dass somit das besprochene Abnehmen wenigstens nicht auf dieser Stufe stattfände. Aber hier scheint mir Hr. Mendelejeff, der anders so wenig Gültigkeit meinen Beobachtungen beimisst, nur zu viel Gewicht auf dieselben zu legen. Denn da im ersten Falle der wahrscheinliche Fehler = 0.00249 und im zweiten = 0.00514 ist, so gewähren die fraglichen Beobachtungen gewiss nicht die bestimmte Schlussfolge, die Hr. Mendelejeff daraus gezogen, während es doch unläugbar ist, dass überhaupt die Beobachtungen einen abnehmenden Werth geben.

Was die bedeutende Grösse der wahrscheinlichen Fehler bei den grösseren Verdünnungen betrifft, so darf wohl dieselbe nicht befremden, da selbst ein so ausgezeichneter Beobachter wie Regnault, eben wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, es fast für unmöglich gehalten hat, die Untersuchung bedeutend unterhalb einer Atmosphäre auszudehnen. Ist es wirklich Hrn. Mendelejeff gelungen, diese Beobachtungen mit hinreichender Genauigkeit sogar bei einem so ausserordentlich geringen Druck als Mm. 0.5 anzustellen, so wäre dies allerdings ein Triumph für die Wissenschaft; leider aber kenne ich bis jetzt seine Arbeit nur aus den kurzen Mittheilungen einiger Journale und bin somit nicht im Stande, dieselbe gehörig zu beurtheilen.

2. Das Obige sagt nun noch nichts in Bezug auf die Frage, in wie fern die wahre Elasticität, absolut genommen, grösser oder kleiner sei als die nach dem Mariotte'schen Gesetze berechnete. Es mag $E'' < E'$ und $e'' < e'$ sein, und demnach $\frac{e''}{e'} > \frac{E''}{E'}$, welches letztere Verhältniss dann eventuell nur dahin deuten möchte, dass eine stetige Annäherung zum Werthe 1, der dem Mariotte'schen Gesetze entspricht, stattfände. Ist aber $E'' > E'$, dann muss auch, gemäss (3),

---

[1]) In der Abhandlung sind die verschiedenen $\frac{E}{E''}$ oder $\frac{e}{e''}$ als verschiedene Werthe von $\frac{V + V'}{V}$ betrachtet worden, und daraus ohne Weiteres dieselbe Schlussfolge wie hier gezogen.

$e''$ noch mehr $> e'$ sein, und somit die Abweichung von dem Mariotte-schen Gesetze immerfort zunehmen.

In der Tafel am Ende dieses Aufsatzes findet sich eine Zusammenstellung der aus Regnault's Beobachtungen zwischen den Grenzen 27—1 Atmosph. berechneten Werthe des Quotienten $\frac{E}{a}$ (entspr. dem Produkte $PV$ des Hrn. Mendelejeff), und danach zu schliessen, kann man wohl mit der grössten Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Abweichung, die sich hier kund giebt, wenigstens bis $\frac{3}{4}$ Atmosph. in der nämlichen Richtung fortgehe, woraus folgt, dass der Werth 1.47214 des Quotienten $\frac{E}{E'''}$, den ich auf dieser Stufe gefunden, kleiner sein muss als der wahre Werth des Verhältnisses $\frac{V+V'}{V}$.

Hieraus ergiebt sich denn aus zwei Gründen, dass bei niederen Drucken die wahre Elasticität immer grösser sein muss als die berechnete, erstens weil, absolut genommen, der Werth des Quotienten $\frac{e}{e''}$ nie den oben genannten Werth 1.47214 überschreitet, und zweitens in Folge des stetigen Abnehmens dieses Werthes.

Hr. Mendelejeff macht nun hiergegen die Einwendung, dass eine directe Messung der Volumina $V$ und $V'$ mir das Verhältniss $\frac{V+V'}{V} = 1.4687$ gegeben; leider aber habe ich keine Volumenbestimmung durch Wägen machen können, und was den durch lineäre Messung gefundenen Werth, den Hr. Mendelejeff hier für gut nimmt, betrifft, so habe ich von ihm ausdrücklich erklärt, dass er allerdings hinreichend genau ist für den damit beabsichtigten Zweck, bei einigen sehr kleinen Correctionen angewendet zu werden, aber dass er gar keinen Anspruch auf die Genauigkeit machen könne, die für die Entscheidung der Hauptfrage erforderlich wäre.

Schliesslich will ich nun aus dem besprochenen Zusatze zu meiner Abhandlung die folgende Tafel mittheilen, die ich nach Regnault's und meinen Beobachtungen berechnet, und in welcher $E$ die Elasticität, $a$ die Dichtigkeit der Luft bezeichnet, während der Quotient $\frac{E}{a}$ bei 1 Atmosphäre = 1 gesetzt worden ist.

| Druck. | Entsprechender Werth des Quotienten $\frac{E}{a}$. |
|---|---|
| 27 Atmosphären. | 0.986543. |
| 24 | 0.986168. |
| 18 | 0.991916. |
| 12 | 0.992295. |

| Druck. | Entsprechender Werth des Quotienten $\frac{E}{a}$ |
|---|---|
| 9 Atmosphären. | 0.994872. |
| 6 | 0.995592. |
| 3 | 0.998287. |
| 2 | 0.998624. |
| 1 | 1.000000. |
| 517 Millimeter. | 1.000145. |
| 352 | 1.000311. |
| 240 | 1.001025. |
| 164 | 1.001334. |
| 112 | 1.003300. |
| 77 | 1.005846. |
| 53 | 1.005446. |
| 37 | 1.009095. |
| 26 | 1.013073. |
| 18 | 1.023135. |
| 13 | 1.036821. |
| 10 | 1.039079. |
| 7 | 1.044765. |

Was die aus meinen Beobachtungen hergeleiteten Zahlen betrifft, so kann ich ihnen, in Anbetracht der Grösse der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler und gewisser Voraussetzungen in der Berechnung, allerdings keinen erheblichen Werth als absolute Bestimmungen beimessen, aber sie zeigen doch recht deutlich den allgemeinen Gang der Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze, wie ich diese gefunden.

---

### 159. F. Plehn: Ein vereinfachtes Verfahren, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns mit unterbromigsaurem Natron zu bestimmen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Ewald.)

Die bisher angegebenen Modificationen des Hüfner'schen Verfahrens der Bestimmung des Harnstoffs im Harn mit Na BrO leiden alle an dem Fehler, dass sie der gesuchten Vereinfachung des Verfahrens die Genauigkeit desselben zum Opfer bringen. Ich habe gefunden, dass die Menge der verbrauchten Lauge in einem constanten Verhältniss zu der Menge vorhandenen Harnstoffs steht, falls man die Anfertigung derselben möglichst genau nach der Knop'schen Vorschrift macht. Da man in dem Aufhören der Entwickelung von Gasblasen, welche die Zersetzung der stickstoffhaltigen Verbindungen hervorbringt, einen genauen und ausserordentlich scharfen Indicator des Endpunktes

der Reaction besitzt, so kann man mit grosser Sicherheit die Menge verbrauchter Lauge erkennen. Man titrirt zu diesem Zwecke mit der genau angefertigten Lauge in gewöhnlicher Weise in die Harnstofflösung. Die minimalste noch entstehende Gasentwicklung lässt sich bei tropfenweisem Einfliessen der Titerflüssigkeit, besonders wenn man die Lösung gegen das Lampenlicht hält, genau erkennen. Jeder weitere, nach Aufhören derselben hinzugesetzte Tropfen, verräth sich durch erneute Gasbildung bei Zusatz eines weitern Tropfen Harnstofflösung und hat man dadurch jederzeit eine Controle der Beendigung der Reaction in Händen. Den absorbirten resp. mechanisch in der Flüssigkeit zurückgehaltenen Stickstoff vertreibt man am besten, wenn man während des Titrirens etwas reine Natronlauge der Harnstofflösung zusetzt und letztere nach jedem Zusatz von Titerflüssigkeit tüchtig umschüttelt. Auf diese Weise werden von einer Lauge, welche genau 5 CC. Brom auf 50 CC. Natronlauge von 40 pCt. enthielt, in einer grossen Reihe übereinstimmender Versuche (weit über 50) genau 4.1 CC. für 0,1 Grms. $\overset{+}{U}$ verbraucht. Durch entsprechenden Wasserzusatz lässt sich der Titre auf 5 resp. 10 CC. für 0,1 $\overset{+}{W}$ stellen. Die Concentration der Natronlauge ist hierbei, sofern sie nur zur Bildung des unterbromigsauren Salzes hinreicht und einen Ueberschuss für die Bindung der entstehenden $CO_2$ giebt, gleichgültig. Dieselben Resultate wie mit 40 pCt. werden mit der officinellen 30 procentigen Natronlauge der Apotheken erhalten.

Entgegen der Hüfner'schen Angabe, habe ich durchgehends gefunden, dass die Güte der Lauge nach den ersten 24 Stunden bereits abnimmt, d. h. dass man nach dieser Zeit mehr Lauge für gleiche Mengen $\overset{+}{U}$ verbraucht. Bereits unmittelbar nach der Anfertigung, sobald sich die erste damit stets verbundene Gasentwicklung gelegt hat, ist die Flüssigkeit zum Titriren geeignet. Man thut am besten, jedesmal mit frischer Lauge zu arbeiten. Um unbelästigt von den Bromdämpfen dieselbe anfertigen zu können, habe ich einen Apparat construirt, welcher aus einer Burette und einem darüber geblasenen kugligen zur Aufnahme des Broms bestimmten Recipienten besteht, welcher sowohl gegen die Burette als gegen einen Trichter, in welchen er oben ausmündet, durch Hähne verschlossen ist. In dem obersten Theil der Burette befindet sich ein kleines, aufwärts gebogenes Capillarröhrchen mit aufgeschliffenem Hut (wie an den Pycnometern), um die Druckdifferenzen ausgleichen zu können.

Die Temperatur, bei welcher die Titreflüssigkeit angefertigt wird, ist auf die Bildung des unterbromigsauren Salzes von nur geringem Einfluss. Zwei Laugen, von welchen die eine bei 0° Cels., die andere bei 30° angefertigt wurde, differirten bei der unmittelbar darauf vor-

genommenen Prüfung (15.9° Zimmerwärme) um nur 0.1 CC., so dass die Zusammensetzung der Lauge bei mittlerer Temperatur als constant angenommen werden kann.

Ein Uebelstand der Methode liegt in der ungleichartigen Beschaffenheit des käuflichen Broms, dessen spec. Gewicht bekanntlich innerhalb gewisser enger Grenzen schwankt. Der dadurch entstandene Fehler ist leicht zu vermeiden, wenn man das Zersetzungsvermögen der unterbromigsauren Natronlauge, so oft man neu bezogenes Brom anwendet, zuerst durch einige Versuche feststellt. Es tritt dann auch nach wochenlanger Aufbewahrung des Broms keine Aenderung der Stärke gleichmässig bereiteter Laugen ein.

Der Fehler, welcher mit verschiedenen Bromsorten erhalten wurde, betrug in Maximo 0.3 CC. auf 0.1 $\overset{+}{U}$, d. h. 5 pCt. Harnstoff.

Diese Versuche wurden unter Anleitung und Controle des Herrn Dr. Ewald, erstem Assistenten der med. Univ.-Klinik. angestellt.

---

## 160. E. Baumann und J. v. Mering: Ueber das Verhalten des Sarkosins im Organismus.

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. v. Mering.)

Vor einigen Jahren machte Schultzen[1]) Mittheilung über Fütterungsversuche mit Sarkosin bei Hunden, als deren Resultate er angab, dass nach Einführung genügender Mengen von Sarkosin die Harnsäure und der Harnstoff im Harn der Hunde vollständig verschwänden, während hauptsächlich 2 neue Körper darin aufträten:

1) ein Körper, dem Schultzen die Zusammensetzung und die Constitution der Methylhydantoinsäure zuschrieb,
2) ein schwefelhaltiger Körper, der durch Anfügung des Sulphaminsäurerestes an das Sarkosin entstanden gedacht werden konnte.

Ferner gab Schultzen an, dass nach reichlichen Sarkosingeben bei Hühnern die Harnsäure vollständig verschwände, während an deren Stelle leicht lösliche wohlcharakterisirte Säuren aufträten.

Die Bildung der Methylhydantoinsäure war leicht verständlich, und bald wurde auch ein Analogiefall dafür gefunden, indem es Salkowski[2]) gelang nach Taurinfütterung im Harn einen Körper, der ebenfalls durch Anfügung von CONH an das Taurin entstanden war, aufzufinden.

Der erstere der Schultzen'schen Körper wurde später von Hoppe-Seyler und dem einen von uns[3]) mit Rücksicht auf die von

[1]) Diese Ber. V, 578.
[2]) Diese Ber. VI, 744.
[3]) Diese Ber. VII, 84.

Schultzen aus der Bildung desselben im Organismus gezogenen Schlüsse auf die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper dargestellt und untersucht; fast gleichzeitig stellte auch Salkowski[1]) denselben dar.

Aus diesen Untersuchungen ging neben Anderem hervor, dass die Methylhydantoinsäure ein Körper von stark sauren Eigenschaften ist, der freilich leicht unter Abspaltung von Wasser in einen neutralen Körper, Methylhydantoin, übergehen kann.

Der von Schultzen beschriebene Körper von der Zusammensetzung der Methylhydantoinsäure konnte keine sauren Eigenschaften besitzen, denn Schultzen stellte denselben so dar, dass er die Lösung kochte, filtrirte, eindampfte und mit Alkohol fällte, worauf sein Körper aus der alkoholischen Lösung krystallisirte. Kocht man aber eine Lösung von Methylhydantoinsäure mit kohlensaurem Baryt, so erhält man das Barytsalz desselben, welches in Alkohol unlöslich, gleichzeitig geht ein grösserer oder kleinerer Theil desselben in Methydantin über, welches in der alkoholischen Lösung bleibt. Hoppe-Seyler und der eine von uns[2]) wiesen l. c. darauf hin, dass es sehr auffallend sei, dass Schultzen die sauren Eigenschaften seines Körpers völlig ignorirt habe, und Salkowski[3]) sprach es zuerst aus, dass es aus den angeführten Gründen überhaupt zweifelhaft sei, ob Schultzen die Methylhydantoinsäure wirklich in Händen gehabt habe.

Vor Kurzem hat Salkowski[4]) die Sarkosinfütterung von neuem aufgenommen in der Absicht, festzustellen, ob die Bildung von Methylhydantoinsäure aus Sarkosin im Organismus eine Minderausscheidung von Harnstoff bedinge, oder ob bei gleichbleibender Harnstoffausscheidung „unter dem Einflusse der Amidosäure mehr Eiweiss zersetzt und daraus die Gruppe CONH abgespalten wird.“ Salkowski fand keine Abnahme des Harnstoffs und keine wesentliche Steigerung der Stickstoffabgabe. „Danach,“ sagt Salkowski, „konnte nur eine geringe Menge Methylhydantoinsäure gebildet sein, wie die Bearbeitung des Harns nach der Methode von Schultzen auch angab.“ Die Constatirung dieser Thatsache wäre von Wichtigkeit gewesen; da Salkowski früher selbst bezweifelt hat, dass die Schultzen'sche Methode Methylhydantoinsäure liefern könne, muss auch sein Nachweiss derselben zweifelhaft erscheinen.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, dass es in hohem Grade wünschenswerth sein musste, dass zur Richtigstellung der von Schultzen gemachten Angaben und der von ihm und nach ihm aus denselben gezogenen Schlüsse, das Verhalten des Sarkosins nach Einführung in

[1]) Diese Ber. VII, 115.
[2]) Diese Ber. VII, 87.
[3]) Diese Ber. VII, 118.
[4]) Diese Ber. VII, 116.

den Thierkörper von neuem eingehend untersucht werde. Zunächst wurden zwei Versuche am Menschen angestellt. Da die Eigenschaften der in erster Linie zu suchenden Methylhydantoinsäure bekannt waren, liess sich ein Gang feststellen, nach welchem die Gegenwart derselben im Harne leicht nachgewiesen werden konnte. Nach Eingabe von 10 gr. Sarkosin wurde der Harn der folgenden 36 Stunden gesammelt. Die zuerst erhaltenen Portionen wurden auf Harnsäure geprüft: dieselbe war nicht verschwunden, ihre Menge schien auch nicht verringert zu sein. Der Harn wurde in einer flachen Schaale bei mässiger Temperatur im Wasserbade zum Syrup verdampft, hierauf mit nicht zu viel ziemlich starker Schwefelsäure versetzt und mit viel möglichst absolutem Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wurde mit Wasser stark verdünnt, durch Schütteln mit Silberoxyd die Salzsäure entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entsilbert, und mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure gefällt und abfiltrirt. Hätte der Harn Methylhydantoinsäure enthalten, so musste diese in der nun neutral reagirenden Flüssigkeit als Barytsalz vorhanden sein, welches man, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, im Wasserbade eindampfen kann. Die Flüssigkeit enthielt Baryt in Lösung, aber nur in geringer Menge, nach dem Verdunsten derselben wurde durch Alkohol ein barythaltiger Niederschlag in Flocken ausgefällt, dessen Menge gering war; es gelang nicht, aus demselben Methylhydantoinsäure darzustellen, ebensowenig gelang es durch Erhitzen desselben mit Baryt Sarkosin daraus wieder zu gewinnen. Methylhydantoinsäure war also nicht in wesentlicher Menge im Harne enthalten.

Für den zweiten Versuch wurden 25 gr. Sarkosin innerhalb 6 Stunden gegeben. Die zuerst gesammelten Portionen wurden wieder einzeln auf Harnsäure geprüft, aber mit demselben Resultate wie beim ersten Versuch. Der Harn von 36 Stunden nach der Sarkosingabe wurde dann in der beim ersten Versuche beschriebenen Weise untersucht; es war auch hier Baryt in Lösung geblieben, aber in ebenso geringer Menge wie beim ersten Versuche.

Aus den beiden mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Bildung einer wesentlichen Menge von Methylhydantoinsäure aus Sarkosin im Organismus nicht stattfindet, und es stellte sich zunächst die weitere Frage, wird das in den Körper gelangte Sarkosin überhaupt verändert oder nicht?

Wurde das Sarkosin im Körper oxydirt, so konnte man mit einiger Wahrscheinlichkeit unter den Ausscheidungsprodukten Methylamin in irgend einer Form erwarten. Behufs Prüfung auf dieses wurde ein Theil der nach der Bearbeitung des Harnes nach obiger Methode zurückgebliebenen alkoholischen Lösung mit Aetzbaryt destillirt. Das Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen und verdunstet, zur Abschei-

dung der grössten Menge des Salmiaks mit Alkohol und Aether aufgenommen und wieder zur Trockene gebracht. Dieses Salz wurde nun mit Chloroform und alkoholischem Kali erwärmt, dabei entwickelte sich höchst deutlich der penetrante Geruch von Isocyanür. Als zur Kontrole des Versuches verschiedene normale Harne in derselben Weise geprüft wurden, gaben sie sämmtlich dieselbe Reaction und wie es schien von derselben Intensität, so dass dieselbe für den vorliegenden Zweck nicht verwerthet werden konnte. Wir lassen hier unentschieden, welcher primäre Ammoniak der gefundene Körper ist, ob er als solcher im Harn enthalten ist, oder erst durch Einwirkung des Baryts aus einem anderen noch unbekannten Bestandtheil desselben abgespalten wird; wir behalten uns vor, darüber später zu berichten.

Es blieb noch übrig festzustellen, ob das Sarkosin den Organismus unverändert verlässt oder nicht; d. h. das Sarkosin musste im Harne aufgesucht werden. Dasselbe besitzt aber wie manche ähnliche Körper derartige Eigenschaften, dass es fast unmöglich ist, dasselbe von der grossen Menge Alkalisalze, welche im Harne enthalten sind, als solches zu trennen. Es gelingt aber leicht, das Sarkosin selbst in geringer Menge neben viel Alkalisalzen nachzuweisen, wenn man dasselbe nach einer von Hoppe-Seyler und dem einen von uns[1]) angegebenen Methode erst in Methylhydantoinsäure überführt; am einfachsten geschieht dies, wenn man Sarkosin mit Harnstoff und überschüssigem Baryt längere Zeit erwärmt; es genügt dazu schon die Wasserbadwärme; ist ungenügend Harnstoff zugegen, so wird das Sarkosin vollständig in die Säure umgewandelt. Um diese Reaction für unsern Zweck zu verwerthen, wurde die nach Verarbeitung des Harns vom zweiten Versuche erhaltene alkoholische Lösung, welche nach dem Verdunsten zu einer Masse von Harnstoffkrystallen erstarrt war, mit dem vom Alkohol nicht gelösten Theile des Harns wieder vereinigt und unter Zusatz von überschüssigem Baryt einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, auf ein kleines Volumen gebracht, mit Schwefelsäure zerlegt und mit viel absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde nun wie bei den früheren Versuchen von Chlor befreit und mit Barytwasser übersättigt. Nach Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure wurde das Filtrat verdunstet; dasselbe enthielt grosse Mengen von Baryt. Auf Zusatz von Alkohol wurde aus der eingeengten Lösung eine reichliche Menge eines harzartigen Barytsalzes (ca. 30 gr.) gefällt, das unter Alkohol allmälig erhärtete. Dasselbe war noch stark gelb gefärbt; nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure und Verdunsten wurde ein stark saurer Syrup erhalten, aus dem die Säure wegen der noch beigemengten Verunreinigungen nicht krystallisiren wollte. Durch Er-

[1]) Diese Ber. VII, 87.

hitzen mit überschüssigem Baryt auf 110—120° lieferte sie neben Kohlensäure und Ammoniak Sarkosin, das am Geschmack und seinen Reaktionen leicht als solches zu erkennen war.

Der Versuch zeigt also, dass das Sarkosin (beim Menschen) den Organismus im Wesentlichen unverändert passirt. Noch deutlicher ergab dieses ein dritter Versuch, der um etwaigen Einwänden gegen die ersten Versuche zu begegnen am Hunde angestellt wurde. Dieser Versuch zeigte auch, dass das Sarkosin sehr schnell durch den Körper hindurchgeht. Einem kleinen Hunde wurden 10 gr. Sarkosin gereicht, nach 6 Stunden wurden ca. 60 Ccm. Harn von demselben erhalten; derselbe zeigte nach dem Verdunsten zum Syrup einen sehr deutlich süssen Geschmack und der feste Rückstand bestand zum grösseren Theile aus Sarkosin. Auf Methylhydantoinsäure wurde in der früher beschriebenen Weise geprüft: in diesem Falle ergab sich ebenfalls, dass keine wesentliche Menge von Methylhydantoinsäure gebildet war. Der Harnstoff war auch hier nicht verschwunden. Harnsäure war in dem Harne nicht enthalten, wohl aber Kynurensäure; jedenfalls ist das Fehlen der Harnsäure nicht auf die Sarkosinfütterung zu beziehen, denn dieselbe fehlte auch an den folgenden Tagen.

Die Frage über das Verhalten des Sarkosins im Organismus ist durch die mitgetheilten Versuche genügend festgestellt; was den schwefelhaltigen Körper von Schultzen anlangt, so hat schon Salkowski[1]) mitgetheilt, dass er denselben nach Sarkosinfütterung nach der von Schultzen angegebenen Methode nicht finden konnte; im zweiten der beschriebenen Versuche prüften wir auf denselben, aber auch mit negativem Resultate.

Um die weitere Angabe von Schultzen zu prüfen, dass das Sarkosin bei Vögeln den Stoffwechsel derartig beeinflussen könne, dass die Harnsäure aus dem Harne verschwinde, an deren Stelle lösliche wohlcharakteristische Säuren auftreten, wurde einem jungen Huhn in auf einanderfolgenden Tagen 4—8 gr. Sarkosin täglich verfüttert, im ganzen 26 gr., allein von den von Schultzen angedeuteten Säuren wurde in dem mit den Excrementen gesammelten Harne Nichts gefunden, der Harn enthielt stets reichliche Mengen Harnsäure. Leider war unser Untersuchungsmaterial damit verbraucht, so dass wir hier unverändertes Sarkosin im Harne nicht mehr nachweisen konnten.

Zum Schlusse haben wir noch eines eigenthümlichen Verhaltens des Sarkosins Erwähnung zu thun, welches vielleicht zu der von Schultzen gemachten Angabe, dass nach Fütterung von Sarkosin der Harnstoff im Harne völlig verschwinde, Veranlassung sein konnte: eine Sarkosinlösung giebt mit Quecksilbernitrat keinen Niederschlag, selbst wenn man mit Natriumcarbonat stark alkalisch macht; ja das-

[1]) Diese Ber. VIII. 118.

selbe hindert auch die Ausfällung von gleichzeitig vorhandenem Harnstoff vollständig in der neutralen und der alkalischen Lösung; lässt man die alkalische Lösung von Sarkosin, Harnstoff und Quecksilbernitrat einige Tage stehen, so scheidet sich schwarzes reduzirtes Quecksilberoxydul ab. Die Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Ammoniak wird durch Gegenwart von Sarkosin nicht verhindert.

---

## 161. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Eine der Umwandlung des Azobenzols in Hydrazobenzol entsprechende Reduction der Diazokörper ist bis jetzt nicht gelungen; die in dieser Beziehung publicirten Versuche beschränken sich meines Wissens auf die Reduction des Diazobenzolimids und analoger Körper, bei welchen als Endprodukte der Reaction Anilin und Ammoniak erhalten wurden.

Da aber gerade jene einfachen Reductionskörper als erste, aromatische Substitutionsprodukte der Gruppe $NH_2 \cdots NH_2$, von welchen bisher nur die Hydrazokörper bekannt waren, für die Theorie der Stickstoffverbindungen ein besonderes Interesse bieten, so habe ich die Versuche in dieser Richtung wieder aufgenommen und bin dabei zu einer Klasse von gut charakterisirten Basen gekommen, deren Salze sich von denen der Diazokörper durch einen Mehrgehalt von 4H unterscheiden und für die ich den Namen „Hydrazinverbindungen" in Vorschlag bringe. Als Ausgangspunkt für die Gewinnung dieser Substanzen dienen die Verbindungen der Diazokörper mit schwefligsauren Alkalien.

Ueber diese Reaction liegen zwei verschiedene Angaben vor von R. Schmitt und L. Glutz[1]) und von Strecker und Pet. Roemer[2]).

Erstere erhielten bei Einwirkung von saurem, schwefligsaurem Kali auf die Diazophenole gelb gefärbte Salze von der Formel $C_6H_4(OH)N_2SO_3K + H_2O$.

Strecker und Roemer hingegen gelangten beim Diazobenzol durch dieselbe Reaction zu dem farblosen Salz

$$C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O,$$

welches sich also von der ersten Klasse durch einen Mehrgehalt von 2H unterscheidet.

---

[1]) Diese Ber. II, S. 51.
[2]) Diese Ber. IV, S. 784 u. Z. f. Ch. 1871, S. 488.

Bei einer Wiederholung der Versuche mit Diazobenzol zeigte sich, dass je nach den Bedingungen das eine oder andere der beiden Salze erhalten wird.

Trägt man Diazobenzolnitrat in eine kalt gehaltene Lösung von saurem oder besser neutralem schwefligsauren Kali ein, so erstarrt die sich rothgelb färbende Flüssigkeit bald zu einer Masse von Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_6H_5N_2SO_3K$ haben; nimmt man dagegen einen Ueberschuss von saurem, schwefligsauren Kali und erhitzt zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade, so geht die rothe Farbe der Lösung in schwachgelb über; beim Erkalten erhält man wenig gefärbte Krystalle des Salzes $C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O$.

Deutlicher wird das Verhältniss der beiden Verbindungen zu einander durch folgende Reactionen.

Das erste, gelbe Salz gehört zur Klasse der Diazokörper; beim Erhitzen verpufft es; in siedender wässriger Lösung zersetzt es sich, wenn auch langsam, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen; mit Benzoylchlorid giebt es neben viel harzartigen Produkten Benzoylphenoläther $C_6H_5O.CO.C_6H_5$ (Sp. gef. 65°); mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zeigt es in eclatanter Weise die Liebermann'sche Reaction, was ausser salpetrigsauren Salzen und Nitrosokörpern nur den Diazoverbindungen eigen ist; endlich geht es durch Einwirkung reducirender Agentien, am besten durch Zinkstaub und Essigsäure, in siedender, wässriger Lösung, in das zweite, weisse Salz über.

Letzteres ist also offenbar ein weiteres Reductionsprodukt und demgemäss ist sein Verhalten; beim Erhitzen verglimmt es, zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, reducirt Silber- und Kupfersalze und lässt sich durch gemässigte Oxydation z. B. Kochen mit $K_2CrO_4$ in verdünnter, alkalischer Lösung wieder in das gelbe Salz umwandeln.

Besonders interessant ist sein Verhalten gegen Benzoylchlorid, wodurch es in glatter Weise in den Körper $C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2$, ein Benzoylderivat der Verbindung $C_6H_5N_2H_3$, des „Phenylhydrazins", übergeführt wird.

Zur Darstellung dieser Substanz erhitzt man 50 Th. des bei 100° getrockneten Strecker'schen Salzes, 70 Th. Benzoylchlorid und 80—90 Th. Chloroform als Verdünnungsmittel im Wasserbade am Rückflusskühler 1—2 Tage, bis keine HCl mehr entweicht. Nach Wegdampfen des Chloroforms entfernt man überschüssiges Benzoylchlorid und anorganische Salze durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Sodalösung, wobei die Anfangs flüssige Masse krystallinisch wird.

Das so erhaltene, grauweisse Produkt wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen, kleinen Prismen erhalten.

| | Gefunden. I. | II. | III. | Berechnet f. $C_{14}H_{16}N_2O_2$. |
|---|---|---|---|---|
| C | 75.8 | 75.9 | 75.85 | 75.95 |
| H | 5 | 4.84 | 5.2 | 5.06 |
| N | — | 9.18 | 9.07 | 9.8. |

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$(C_6H_5N_2H_3SO_3K + H_2O) + 2C_6H_5COCl$$
$$= C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2 + KHSO_4 + 2HCl$$

und es ist die Substanz demnach ein Dibenzoylphenylhydrazin. Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Alkalien. Kochende Lösungen von Kali oder Natron nehmen ihn langsam, aber in bedeutender Menge auf; durch Säuren wird er unverändert abgeschieden. Diese Löslichkeit macht die Annahme wahrscheinlich, dass das am Stickstoff restirende Wasserstoffatom, durch den Eintritt der Benzoylgruppen die Eigenschaft erlangt, sich gegen Metall auszutauschen; indess ist es bisher nicht gelungen, Salze darzustellen.

In alkoholischer Lösung reducirt die Substanz ammoniakalische, alkoholische Silbernitratlösung. Schmelzpunkt 187—88° (uncorr.); bei weit höherer Temperatur tritt Zersetzung ein unter Gasentwicklung; die Destillationsprodukte bestehen z. Th. aus Benzoësäure, Bittermandelöl und Benzanilid, im Rückstand sind harzartige, verkohlende Substanzen.

Ueber die Stellung der Benzoylgruppen haben die bisherigen Versuche noch kein entscheidendes Resultat ergeben.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure (sp. G. 1, 19) im zugeschmolzenen Rohre auf 100° wird die Verbindung glatt gespalten in Benzoësäure und salzsaures Phenylhydrazin.

$$C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2 + HCl + 2H_2O$$
$$= C_6H_5N_2H_3 . HCl + 2C_6H_5 . CO_2H.$$

Zur Isolirung des letzteren wurde der schwach roth gefärbte Röhreninhalt stark mit Wasser verdünnt, von der Benzoësäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, mit Kali übersättigt und die freie Base mit Aether extrahirt; aus der ätherischen Lösung fällt beim Einleiten von HCl das Hydrochlorat krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen erhalten.

Bei 100° getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung

$$C_6H_5N_2H_3 . HCl.$$

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| C | 49.77 | | 49.8 |
| H | 6.3 | | 6.2 |
| N | 18.6 | | 19.3 |
| Cl | 25.5 | 25.4 | 24.7. |

In Wasser und heissem Alkohol ist das Salz leicht löslich, schwer in kalter, concentrirter Salzsäure; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es in weissen Blättchen.

Die freie Base erhält man durch Zersetzung des Salzes mit Kali und Extraction mit Aether; beim Verdunsten desselben bleibt sie als Oel zurück, welches nach längerer Zeit zu einer blättrigen, farblosen Krystallmasse erstarrt.

Charakteristisch ist ihr Verhalten zu reducirbaren Metallsalzen; Silberlösung wird sofort durch ihre wässrige Lösung geschwärzt; Fehling'sche Lösung wird von den geringsten Spuren derselben rasch reducirt unter starker Gasentwicklung; als Zersetzungsprodukte treten Kohlenwasserstoffe auf, die noch nicht untersucht sind.

Durch Chlorkalk wird sie leicht zersetzt, ohne die Farbenerscheinungen der Anilinreaction.

In saurer Lösung wird sie durch reducirende Agentien nicht verändert.

Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff wirken schon in der Kälte unter bedeutender Wärmeentwicklung ein, wobei die Masse bald krystallinisch erstarrt; die betreffenden Produkte sind in Untersuchung.

Aus Diazotoluol erhält man durch Einwirkung von neutralem, schwefligsauren Kali zunächst ein gelbes Salz, das durch Zinkstaub und Essigsäure leicht reducirt und in das der Strecker'schen Verbindung entsprechende, in weissen Blättchen krystallisirende Kalisalz umgewandelt wird.

Letzteres giebt mit Benzoylchlorid unter denselben Bedingungen wie in der Phenylreihe, das Dibenzoyltolylhydrazin[1]). (Gef. C 76.47, H 5.45, N 8.6; Ber. C 76.4, H 5.45, N 8.5,) Schmelzpunkt 188° (uncorr.)

Durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht daraus das salzsaure Tolylhydrazin, welches ein der Phenylverbindung ganz analoges Verhalten zeigt.

Die freie Base krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Blättchen.

Nachdem es in dieser Weise gelungen, die Existenz der Hydrazinverbindungen nachzuweisen, lag der Versuch nahe, mit Umgehung der Benzoylderivate direct von den weissen Kalisalzen, die man obiger Nomenclatur gemäss als „hydrazinsulfonsaure" Salze bezeichnen kann, zu den einfachen Verbindungen überzugehen.

In der That gelingt dies in der leichtesten Weise ebenfalls durch Zersetzung mit Salzsäure.

Setzt man zu der heissen, wässrigen Lösung der betreffenden Salze etwa das halbe Volumen gewöhnlicher Salzsäure, so wird der

---

[1]) Tolyl = $CH_3 \cdots C_6H_4$.

Schwefel als Schwefelsäure abgeschieden und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse durch Ausscheidung der in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Hydrazinsalze; durch Abdampfen auf dem Wasserbade, Auflösen in Wasser, Extrahiren mit Aether, erhält man die freien Basen in quantitativer Weise. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2H_2SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5N_2H_3 . HCl + KHSO_4.$$

Diese einfache Bildungsweise der freien Hydrazinbasen ermöglicht es, sich dieselben in beliebiger Menge zu verschaffen; sie ist aber noch von besonderem Interesse insofern, als sie vollständige Aufklärung giebt über eine schon von Strecker und Roemer[1]) aus der Diazobenzolsulfosäure[2]) durch saures, schwefligsaures Kali dargestellten, eigenthümlichen, bisher isolirt dastehenden Verbindung, deren Entstehungsweise und Beziehungen zu den übrigen Hydrazinverbindungen von denselben jedoch zum Theil offenbar nicht erkannt wurden.

Dieselben behandelten die Diazobenzolsulfosäure ebenso wie das Diazobenzol mit saurem, schwefligsauren Kali, wobei die Reaction zunächst ganz in derselben Weise verläuft.

Da das so entstandene Kalisalz seiner Löslichkeit halber sich nicht isoliren liess, so wurde die Lösung mit Salzsäure zur Gewinnung der freien Säure eingedampft und nun aus dem Rückstande eine Verbindung von der Formel $C_6H_8N_2SO_3$ erhalten.

In der Meinung, das Kalisalz dieser Säure entstehe direct bei der Einwirkung des schwefligsauren Kalis auf die Diazobenzolsäure, stellten sie für diese Reaction die Gleichung

$$C_6H_4N_2SO_3 + 2HKSO_3 + 2H_2O = C_6H_8N_2SO_3 + 2KHSO_4$$

auf, wonach also letztere Säure einfach durch Aufnahme von 4H aus der Diazoverbindung entsteht.

Nach obigen Thatsachen kann es jedoch kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Reaction nicht in so einfacher Weise, sondern vielmehr in zwei oder sogar drei Phasen verläuft.

Durch Einwirkung des schwefligsauren Kalis entsteht wahrscheinlich zunächst, wie dies wenigstens die Farbenerscheinungen anzeigen, das gelbe Kalisalz einer Säure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}SO_3H\\N_2SO_3H\end{matrix}\right.$, welches dem gelben Salz aus Diazobenzol entsprechen würde; dieses geht durch weitere Reduction dann in die dem hydrazinsulfonsauren Kali entsprechende

[1]) Diese Ber. IV, S. 755; Z. f. Ch. 1871, S. 488 u. Roemer's Inaugural-Dissertation. Tübingen 1872.

[2]) Schmitt. Ann. Chem. Ph. Bd. 44, S. 144.

Verbindung über; beide liessen sich wegen ihrer Löslichkeit nicht isoliren.

Beim Erhitzen mit Salzsäure endlich tritt die oben erwähnte Zersetzung der hydrazinsulfonsauren Salze ein; die am Stickstoff sitzende Sulfogruppe wird abgespalten und es resultirt die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N_2H_3\end{cases}$, wie ihre Formel schon von Strecker und Roemer aufgestellt wurde; dieselbe ist offenbar nichts Anderes, als eine Sulfosäure des Hydrazins in der jedoch die basischen Eigenschaften des letzteren durch den Eintritt der Sulfogruppe aufgehoben sind.

Ueber die Constitution der Hydrazinverbindungen, welche in so engem Zusammenhang mit der augenblicklich wieder in Discussion getretenen Constitution der Diazokörper steht und ebenso wie diese verschiedene Hypothesen zulässt, will ich mich einstweilen nicht weiter aussprechen, da die darauf bezüglichen Versuche noch nicht beendet sind. Mit dem weiteren Studium dieses Capitels bin ich beschäftigt.

---

## 162. E. Nölting: Zur Kenntniss der Brombenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten über die Sulfosäuren des Benzols gearbeitet wird, erlaube ich mir aus einer noch unvollendeten Untersuchung schon jetzt Einiges zu veröffentlichen. Wie bereits mitgetheilt[1]) bildet sich durch Einwirkung mässig rauchender Schwefelsäure auf Monobrombenzol bei der Temperatur des Wasserbades nur eine einheitliche Sulfosäure. Unter veränderten Bedingungen erhielt ich dasselbe Resultat; nie konnte ich eine nur einigermaassen fassbare Menge einer Isomeren auffinden.

### Einwirkung von $SO_3$ auf $C_6H_5Br$.

Zunächst untersuchte ich die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Brombenzol. Neben Bibromsulfobenzid, welches bei 168° schmilzt und mit dem von Armstrong[2]) aus $SO_2OHCl$ und $C_6H_5Br$ erhaltenen identisch ist, bilden sich reichliche Mengen von Brombenzolsulfosäure. Die Masse erwärmte sich beim Einleiten des Anhydrids, trotz Kühlung, ziemlich stark und wurde bald fest. Sie wurde in Wasser gegossen, vom ausgeschiedenen Bibromsulfobenzid abfiltrirt und in bekannter Weise auf das Bleisalz verarbeitet. Die erste und letzte Krystallisation dieses letzteren wurden in das Natronsalz und dieses in das Chlorid übergeführt. Der Schmelzpunkt dieses letzteren

[1]) Diese Ber. VII, S. 4810.
[2]) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge VII, S. 321 (1871).

lag beide Male genau bei 75°—76°. Dem aus der letzten Function gewonnenen haftete eine kleine Menge Oel an, das beim Abpressen vom Filtrirpapier aufgesogen wurde. Das Papier wurde nun mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende dickflüssige Oeltropfen, der jedenfalls noch durch festes Chlorid verunreinigt war, mit Ammoniak in Amid übergeführt. Zur Reinigung desselben reichte die sehr geringe Menge nicht aus. Es fing an bei circa 142° zu schmelzen; ein Theil blieb jedoch bis über 150° fest. Daraus zu schliessen, dass sich neben der gewöhnlichen Brombenzolsulfosäure, deren Amid bei 166° schmilzt, die zweite Brombenzolsulfosäure von Limpricht und Berndsen[1]) (aus nadelförmiger Amidobenzolsulfosäure) deren Chlorid flüssig ist und deren Amid bei 149° schmilzt, in kleiner Menge gebildet hatte, halte ich für zu gewagt, hoffe aber diesen Punkt noch aufklären zu können.

### Einwirkung von $H_2SO_4$ auf $C_6H_5Br$ in der Kälte.

Da die Schwefelsäure möglicherweise mit Brombenzol, wie mit Phenol, in der Kälte andere Verbindungen liefern konnte wie in der Wärme, stellte ich einen Versuch an, bei welchem mit grösster Sorgfalt jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. In rauchende Schwefelsäure, die in einem mit Schnee gekühlten Glasrohr enthalten war, liess ich langsam Brombenzol eintröpfeln, schmolz dann das Rohr zu, und bewirkte unter stetiger Kühlung die Vereinigung durch Schütteln. Die Lösung wurde dann sehr langsam in eiskaltes Wasser gegossen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleicarbonat neutralisirt und verdunsten gelassen. Es scheiden sich aus derselben zwei Salze von total verschiedenem Aussehen aus, halbkugelige, warzenförmige, fast wie Pilze aussehende Aggregate[2]) die sich als wasserfrei erwiesen, und nicht sehr stumpfwinklige rhombische Tafeln die in mannigfaltiger Form unter einander verwachsen und theilweise zu grossen blätterigen Conglomeraten vereinigt waren. Dieselben verloren bei 160—170° zwei Moleküle Krystallwasser.

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ (für $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 2H_2O$ | 5.03 | 5.24 | 5.09 |
| Pb (für $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb$ | 30.49 | 30.32. | |

Es lagen indessen keine verschiedenen Säuren vor. So wohl die Tafeln, wie die Warzen lieferten das bei 75°—76° schmelzende Chlorid, und durch Umkrystallisiren liess sich die eine Modification des Salzes in die andere überführen.

Aus concentrirten heissen Lösungen scheiden sich bei raschem Erkalten stets die wasserfreien Warzen aus; aus verdünnten Lösungen

[1]) Diese Ber. VII, S. 1352.
[2]) Vergl. Garrick, Zeitschrift für Chemie. N. F. V, S. 549 (1869).

bei langsamem Erkalten erhält man die Tafeln. Sehr oft finden sich beide Krystallisationen nebeneinander.

Auch das brombenzolsulfosaure Barium, welches wie Garrick gefunden und ich bestätigen kann, in prachtvollen silberglänzenden Blättchen wasserfrei krystallisirt, lässt sich durch langsames Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen in Form pilzähnlicher Warzen mit zwei Molekülen Krystallwasser erhalten, die es bei 170° verliert.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $H_2O$ für $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$ | 5.68 | 5.88 |
| Ba für $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$ | 22.49 | 22.01. |

Es erhellt aus diesen Thatsachen dass man, in diesem Falle wenigstens, aus Verschiedenheiten im Krystallwassergehalt und in der Krystallform nicht auf Verschiedenheit der Körper schliessen darf.

### Einwirkung von $SO_2OHCl$ auf $C_6H_5Br$.

Armstrong[1]) hat aus Sulfuryloxychlorid und Monobrombenzol, neben Bibromsulfobenzid Fp. 168°, eine Brombenzolsulfosäure erhalten, deren gut krystallisirtes Bariumsalz drei Moleküle Krystallwasser enthielt. Andere Derivate derselben hat er nicht dargestellt, so dass es zweifelhaft war, ob sie mit einer der bekannten Säuren identisch wäre oder nicht. (Das Bariumsalz der Couper'schen Säure krystallisirt wasserfrei oder mit zwei Molekülen Krystallwasser, dasjenige der aus Benzolsulfosäure und Brom dargestellten Säure enthält nach Genz[2]) ein Molekül, nach Garrick zwei Moleküle Krystallwasser)[3]). Um hierüber Aufschluss zu erlangen habe ich, in Gemeinschaft mit Hrn. S. Wrseczinski, den fraglichen Versuch wiederholt. Genau nach Armstrong's Vorschrift arbeitend fanden wir seine Angaben, was den Verlauf der Reaction betrifft, vollkommen bestätigt. Ein Bariumsalz mit drei Molekülen Wasser konnten wir jedoch nicht erhalten; das unsrige krystallisirte in schönen Blättchen und war wasserfrei.

| | Berechnet für $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Ba | 22.49 | 22.55. |

Durch langsames Verdunsten konnten wir es auch in Warzen mit zwei Molekülen Krystallwasser erhalten. Aus der ersten und letzten Krystallisation wurde das Chlorid dargestellt. Beide schmelzen bei 75—76°; dem aus der letzten Fraction dargestellten haftete eine geringe Menge Oel an. Aus dem Chlorid wurde das Amid dar-

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Ber. II, S. 405.

[3]) Letztere Angabe kann ich bestätigen. Aus Benzolsulfosäure und Brom erhielt ich ein Ba-Salz mit $2H_2O$. Dasselbe liefert ein flüssiges Chlorid Mit der Untersuchung der betreffenden Säure bin ich beschäftigt, und hoffe in nächster Zeit darüber berichten zu können.

gestellt, welches bei 166° schmolz; ferner durch Behandeln mit Anilin das Anilid $C_6H_4BrSO_2N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}$ welches aus verdünntem Alkohol in schönen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 119° krystallisirt Dieselben Derivate aus dem Chlorid der gewöhnlichen Brombenzolsulfosäure dargestellt, hatten genau dasselbe Aussehen und schmolzen am gleichen Thermometer bei der gleichen Temperatur.

Die Brombenzolsulfosäure aus $SO_2OHCl$ und $C_6H_5Br$ ist demnach eine einheitliche Substanz mit der aus $H_2SO_4$ und $C_6H_5Br$ entstehenden identisch.

### Einwirkung von $H_2SO_4$ auf $C_6H_4BrSO_2Cl$.

Erwähnen will ich noch einen Versuch zur Darstellung von Brombenzoldisulfosäure, der indessen nicht den gewünschten Erfolg hatte.

Oppenheim[1]) hat aus Benzoylchlorid mit englischer Schwefelsäure, unter HCl-Entwickelung, Sulfobenzoesäure erhalten, die sich sonst nur durch Einwirkung von $SO_3$ auf Benzoesäure bildet, und Otto und Brummer[2]) haben das Chlorbenzolsulfochlorid durch Behandeln mit $HNO_3$ unter HCl-Abspaltung und Eintritt der $NO_2$-Gruppe in Nitrochlorbenzolsulfosäure übergeführt. In analoger Weise versuchte ich aus Brombenzolsulfochlorid durch Behandeln mit $H_2SO_4$ Brombenzoldisulfosäure zu erhalten, nach der Gleichung

$$C_6H_4BrSO_2Cl + H_2SO_4 = HCl + C_6H_3Br(SO_3H)_2.$$

Das Chlorid löst sich leicht in $H_2SO_4$; bei niedriger Temperatur kann es durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden. Erhitzt man es, so tritt bei etwa 80° HCl-Entwickelung ein und nach einiger Zeit erhält man beim Eingiessen eines Tropfens in Wasser keine Trübung mehr. Die Salzsäure wurde nun durch einen Kohlensäurestrom verjagt, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, in üblicher Weise das Baryumsalz dargestellt, und fractionirt krystallisirt. Die erste und letzte Krystallisation wurde bei 170° getrocknet und analysirt.

| Berechnet für $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$. | | Gefunden. Erste Fraction. | Letzte Fraction. |
|---|---|---|---|
| Ba | 22.49 | 22.32 | 22.28 |
| Br | 26.27 | 26.00. | |

Es hatte sich demnach nur Brombenzolsulfosäure regenerirt; die concentrirte Schwefelsäure hatte anscheinend wasserzuführend gewirkt.

Das gleiche Resultat erhielt ich, als ich einen sehr grossen Ueberschuss $H_2SO_4$ anwandte und auf 170—180° erhitzte. (Gefunden

[1]) Diese Berichte III, S. 735.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie 148, p. 106.

22.38 pCt. Ba.) Das aus dem Ba-Salze dargestellte Chlorid schmolz bei 75—76° und war mit dem als Ausgangspunkt benutzten identisch; molekulare Umlagerung hatte also bei diesem Processe nicht stattgefunden.

Die Einwirkung des $H_2SO_4$ auf $C_6H_4BrSO_2Cl$ verläuft also nicht wie beim Benzoylchlorid, sondern wie bei den Chloriden der Essigsäure und Phtalsäure. Möglicherweise bildet sich eine intermediäre Verbindung $C_6H_4BrSO_2 . OSO_3H$, die durch das Wasser nachher in $C_6H_4BrSO_3H$ und $H_2SO_4$ zersetzt wird.

Zürich, den 16. April 1875. Techn. Labor. v. Prof. E. Kopp.

## Nachschrift.

Nachdem vorstehende Abhandlung bereits niedergeschrieben war, erhielt ich das Heft 6 dieser Berichte, in dem sich eine Arbeit von Herrn C. Goslich über Brombenzolsulfosäure befindet. Auf Löslichkeitsbestimmungen gestützt spricht Goslich die Brombenzosulfosäure als einheitliches Individuum an, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt. Den Schmelzpunkt des Anoids dagegen findet Goslich (pag. 352) bei 160—161°, während ich denselben bei 166° gefunden hatte. Ich habe in Folge dessen Präparate verschiedener Darstellung, die ich noch besass, auf ihrem Schmelzpunkt geprüft, und denselben bei reinen Produkten stets bei 166° gefunden, einerlei ob dieselben aus verdünntem Alkohol, Wasser oder reinem Aether krystallisirt waren. Die beiden ersteren Lösungsmittel sind vorzuziehen; unreiner Aether drückt leicht den Schmelzpunkt um mehrere Grade herab. Auch die nach dem Schmelzen wieder erstarrte Substanz schmolz bei 166° und hatte sich kaum gelblich gefärbt. Geringe Unreinigkeiten genügen übrigens, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen; bei einem Präparate, welches bei der Analyse ziemlich gut stimmende Zahlen gegeben hatte (33.41 pCt. Br statt 33.89) lag z. B. der Schmelzpunkt bei 160°; durch Umkrystallisiren konnte er jedoch leicht auf 166° gebracht werden.

Um weitere Vergleiche zu ermöglichen, habe ich aus dem Amid durch gelindes Erwärmen mit Chloracetyl das Acetylderivat dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 199° schmelzen. Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden in Haarröhrchen von dünnwandigem Glase am Geissler'schen Normalthermometer ausgeführt.

Die Differenzen zwischen Goslich's Angaben und den meinigen sind fast eben so gross, wie die Differenzen zwischen der gewöhnlichen Brombenzosulfosäure (δ-Säure von Goslich) und der von Limpricht und Berndsen aus Sulfanilsäure erhaltenen, und doch ist es zweifellos, dass Goslich und ich dieselbe Substanz in Händen haben. Dass das Chlorid der aus der Diazoverbindung entstandenen

Säure etwas zu niedrig schmilzt (6 Grad), ist noch kein sicherer Beweis für die Verschiedenheit desselben von dem gewöhnlichen; geringe Unreinigkeiten drücken, wie ich mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte, den Schmelzpunkt des Chlorids stark herab und lassen sich durch Umkrystallisiren aus Aether nicht immer vollständig entfernen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen das Chlorid flüchtig ist, gelingt jedoch die Reindarstellung desselben sehr leicht.

Andererseits sind auch Differenzen im Aussehen und Wassergehalt der Salze, wie oben gezeigt, nicht immer für Verschiedenheit maassgebend.

Da die Existenz von vier isomeren Brombenzolsulfosäuren mit den jetzt ziemlich allgemein angenommenen Anschauungen über die Constitution der aromatischen Verbindungen schwer vereinbar ist, habe ich geglaubt, auf diese Punkte etwas näher eingehen zu dürfen, in der Hoffnung, dadurch eventuell zur Klärung der Frage beizutragen. Techn. Laborat. von Prof. E. Kopp.

Zürich, den 22. April 1875.

---

### 163. H. Fudakowski: Vorläufige Mittheilung, betreffend zwei aus dem Milchzucker entstehende Zuckerarten.

(Eingeg. am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Meine erste Untersuchung der bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Milchzucker entstehenden Produkte hatte schon darauf hingewiesen, dass sich dabei zwei Zuckerarten bilden[1]). Ich wies schon damals nach, dass diese rechtsdrehenden und gährenden Zucker sich durch ihr specifisches Drehungsvermögen, ihre Löslichkeit in Alkohol und in Wasser unterscheiden. Von dieser letztern hängt auch wohl die Verschiedenheit in der Geschmacksempfindung ab, die sie hervorrufen. Die lange gestörte weitere Entwickelung der begonnenen Arbeit konnte ich jetzt wieder aufnehmen. Die nun ausgeführte Analyse erwies sie als $C_6$ enthaltende Körper. Die Resultate meiner weiter vorgerückten Untersuchungen werde ich, sobald sie dahin gediehen sind, ausführlicher beschreiben. Dieselben bezwecken die Feststellung der Eigenschaften der genannten Zuckerarten, ihrer Oxydationsprodukte — und darunter den Vergleich der von mir durch die Einwirkung von Chlor erhaltenen Säure mit der von H. Hlasiwetz und J. Habermann bei gleicher Behandlung aus dem Traubenzucker dargestellten Gluconsäure.

Warschau, den 22. April 1875.

---

[1]) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie. 1866, 667, — aus d. Med. chem. Untersuch. I. 164.

## 164. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 27. April.)

### XXVI. Zur Kenntniss des Azophenylens.

Die Verbindungen des Azophenylens mit den Halogenen und den Halogenhydrüren, deren ich neulich (diese Ber. VIII, 40) Erwähnung that, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Heusinger von Waldegg weiter untersucht.

Azophenylenchlorid $C_{12}H_8N_2Cl_2$. Leitet man in eine Auflösung von Azophenylen in absolutem Alkohol einige Zeit lang trockenes Chlorgas ein, so erfolgt die Ausscheidung eines prachtvoll rothen, krystallinischen Körpers; leider ist derselbe, wie schon damals erwähnt, kaum in vollständig reinem Zustande trocken zu erhalten. An der Luft, namentlich feuchter, färbt er sich unter Chlorentwicklung schnell wieder gelb, und auch, wenn man ihn nach raschem Abpressen zwischen Fliesspapier über Schwefelsäure zu trocknen versucht, tritt die gleiche Zersetzung unvermeidlich ein. Dass das aus ihm, besonders beim Behandeln mit Wasser schnell entstehende Derivat reines Azophenylen ist, war leicht zu constatiren (Schmelzp. 170—171° C.); der Nachweis aber, dass sich bei der Zersetzung freies Chlor abspaltet, ist, wenn man von dem Geruch absieht, nicht so einfach mit Sicherheit zu liefern. Wir hatten gehofft, durch Behandeln der rothen Krystalle mit verdünnter, wässriger Jodkaliumlösung, frei werdendes Jod nachweisen zu können; allein das gelingt nicht, weil dieses, wie es scheint, zugleich mit Jodkalium mit dem sich ausscheidenden Azophenylen in Verbindung tritt. Nur, wenn man das noch feuchte Azophenylenchlorid in ein Reagensröhrchen bringt und in dessen oberen Theil ein feuchtes Jodkaliumkleisterpapier hängt, dann ist nach kurzer Zeit an diesem eine Bläuung wahrzunehmen. Indigolösung wird durch Hineinbringen von Azophenylenchlorid sofort entfärbt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Azophenylenchlorids kann es nicht auffallen, dass wir bei unseren Analysen keine genau stimmenden Resultate erzielen konnten; wir fanden

27.5 pCt. Cl und 28.5 pCt. Cl.

Die Formel $C_{12}H_8N_2Cl_2$ verlangt

28.0 pCt. Cl.

Jodwasserstoffsaures Azophenylen $C_{12}H_8N_2HJ$. Azophenylen wurde mit einem Ueberschuss einer conc. Jodwasserstoffsäure in Röhren eingeschmolzen und mehrere Tage auf etwa 120° erhitzt. Es war keine Spur einer Jodausscheidung erfolgt, dagegen hatten sich schöne, dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle abgeschieden. Bei einem Versuche, dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, erfolgte Zersetzung, indem sich Azophenylen ausschied und reiner

Jodwasserstoff in Lösung ging. Die direct gewonnene, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier möglichst gereinigte Substanz, die aber immer noch sauer reagirte, zeigte bei der Analyse einen Jodgehalt von

43.8 pCt. J;

wenn dieser auch der Berechnung für die einfache Formel $C_{12}H_8N_2 . HJ$ gegenüber, welche nur

41.2 pCt. J verlangt,

bedeutend zu hoch ausfiel, so kann doch kein Zweifel sein, namentlich unter Berücksichtigung der gleich zu beschreibenden Chlorwasserstoffverbindung, dass die Zusammensetzung der reinen Krystalle dieser Formel entspricht.

Bromwasserstoffsaures Azophenylen $C_{12}H_8N_2 . HBr$. In conc. wässriger Bromwasserstoffsäure löst sich das Azophenylen beim Erwärmen leicht auf und, beim langsamen Eindunsten dieser Lösung scheiden sich schöne, bräunlich gefärbte Krystalle aus. Ihre Analyse ergab:

31.0 pCt. Br;

berechnet für $C_{12}H_8N_2 . HBr$

30.6 pCt. Br.

Chlorwasserstoffsaures Azophenylen $C_{12}H_8N_2 . HCl$. Das Azophenylen wird von Salzsäure, selbst von verdünnter, beim Kochen in beträchtlicher Menge mit gelber Farbe aufgelöst und beim allmäligen Eindunsten dieser Lösung erhält man grosse, oft sehr schön ausgebildete, rhombische Tafeln und Säulen, die der Formel $C_{12}H_8N_2 . HCl$ entsprechen:

Gefunden: 16.14 pCt. Cl und 16.16 Cl
Berechnet: 16.39 pCt. Cl.

Auch diese Verbindung wird beim Behandeln mit warmem Wasser sofort unter Abscheidung von Azophenylen zerlegt, und wenn man die grossen Krystalle mit kaltem Wasser übergiesst, so kann man beobachten, wie sie allmälig ihre Durchsichtigkeit verlieren und nach und nach zu einem dichten Filz von kleinen Azophenylennädelchen zerfallen. In Salzsäure lösen sie sich unverändert mit gelber Farbe auf. Dass diese Verbindung wirklich als ein salzsaures Salz aufzufassen ist, beweist die Reaction, dass, wenn man ihre salzsaure Auflösung mit Platinchlorid versetzt, sofort die Ausscheidung einer in kleinen, prachtvollen, goldglänzenden Nädelchen krystallisirenden Platindoppelverbindung erfolgt. Bei 100° getrocknet, liefert dieses Platinsalz 25.2 pCt. Pt während die Formel $(C_{12}H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4$

25.55 pCt. Pt verlangt.

Ein entsprechendes Doppelsalz bildet das salzsaure Azophenylen mit Goldchlorid, das sich beim Vermischen der betreffenden Lösungen in Form eines schönen, gelben, kaum krystallinisch erscheinenden Niederschlags ausscheidet.

Gefunden . . . . . 37.71 pCt. Au.
Berechnet für die Formel $C_{12}H_8N_2 . HClAuCl_3$ 37.88 pCt. Au,

Versetzt man eine kochende Auflösung von Azophenylen in Salzsäure mit einer conc. Quecksilberchloridlösung, so entsteht kein Niederschlag, aber beim Erkalten scheiden sich schöne, grosse Krystalle von bräunlicher Farbe aus, welche der Formel $(C_{12}H_8N_2 . HCl)2HgCl_2$ entsprechen.

Gefunden: 40.49 pCt. C, 20.26 pCt. Cl
Berechnet: 40.9 pCt. C, 20,45 pCt Cl.

Unsere Versuche, beim Erhitzen mit Natronkalk, gleichzeitig mit der Chlorbestimmung die Quecksilberbestimmung zu vereinigen, gelangen nicht, weil zugleich mit dem Quecksilber immer nicht unbeträchtliche Mengen von unverändertem Azophenylen mit in den Condensationapparat übergingen und beim Auflösen dieser sublimirten Masse in Salpetersäure ein Azophenylen-Quecksilberdoppelsalz lieferten, in welchem das Quecksilber nicht in einfacher Weise bestimmt werden konnte. — Das salzsaure Azophenylen-Quecksilberchlorid ist in verdünnter Salzsäure in der Kälte kaum löslich, beim Erhitzen löst es sich dagegen leicht und kann auf diese Weise unverändert umkrystallisirt werden. Aus seinen Lösungen wird durch Alkalien kein Quecksilber gefällt, sondern es entsteht ein weissgrauer Niederschlag, der wahrscheinlich eine Doppelverbindung des Azophenylens mit Quecksilberoxyd ist, wenigstens nach dem Auflösen in heisser Salzsäure wieder zu den ursprünglichen Krystallen führt.

Salpetersaures Azophenylen in fester Form darzustellen, ist uns nicht gelungen, selbst in verdünnter Salpetersäure löst sich das Azophenylen beim Kochen in nicht unbeträchtlichen Mengen auf, aber beim Concentriren dieser Lösungen erhält man immer wieder nur unverändertes Azophenylen ausgeschieden. Wenn man dagegen eine solche salpetersaure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder salpetersaures Silberoxyd versetzt, so erhält man prachtvoll krystallisirte Doppelsalze.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Azophenylen
$C_{12}H_8N_2 . Hg(NO_3)_2$.

Dieses Salz krystallisirt in schönen, rubinrothen Krystallen und ist ziemlich beständig, es lässt sich wenigstens aus verdünnter, heisser Salpetersäure unverändert umkrystallisiren. Aus der salpetersauren Auflösung scheidet Schwefelwasserstoff kein Schwefelquecksilber ab, sondern es entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der alles Quecksilber in Verbindung mit der schon früher erwähnten grünen Base, dem Hydrodiazophenylen[1]) enthält, einer Base, die immer zu entstehen scheint, wenn Azophenylen oder eine seiner Verbindungen in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 10.

saurer Lösung mit reducirenden Substanzen behandelt wird. — Leider ist es uns nicht gelungen, diese interessante Doppelverbindung vollständig rein und frei von anhängender Salpetersäure zu erhalten, denn die mit aufs sorgfältigste getrockneter und gereinigter Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

27.21 pCt. C, 40.32 pCt. HgO,

während die oben gegebene Formel:

$$C_{12}H_8N_2 . Hg(NO_3)_2$$

28.57 pCt. C und 42.85 pCt. HgO verlangt.

Eine Verbindung, die zur obigen Formel noch ein Molekül Salpetersäurehydrat enthält, also die Zusammensetzung

$$C_{12}H_8N_2 . Hg(NO_3)_2 . HNO_3$$

hatte, verlangte nur 25.4 pCt. C und 38.1 pCt. HgO. Wie man sieht, liegen die von uns gefundenen Zahlen zwischen beiden Berechnungen in der Mitte. Jedenfalls beweist unsere Bestimmung aufs Sicherste, dass in diesem Salze auf 12 Atome C genau 1 Atom Hg enthalten ist, denn für das Atomverhältniss 144 : 216 ($C_{12}$ : HgO) berechnen sich auf 27.2 pCt. C 40.7 pCt. HgO.

Salpetersaures Silberoxyd-Azophenylen

$$C_{12}H_8N_2 . (AgNO_3)_2.$$

Löst man Azophenylen in verdünnter Salpetersäure und setzt alsdann salpetersaures Silberoxyd zu, so entsteht ein schwerer, gelber Niederschlag, der sich in kochender Salpetersäure auflöst; aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz in prachtvollen, goldglänzenden Plättchen aus. Das so gereinigte, zwischen Fliesspapier abgepresste und bei 100° getrocknete Salz, ergab bei der Analyse:

41.06 pCt. Ag, 28.0 pCt. C, 1.86 pCt. H.

Die obige Formel $C_{12}H_8N_2 . (AgNO_3)_2$ verlangt:

41.53 pCt. Ag, 27.69 pCt. C, 1.57 pCt. H.

Beim raschen Erhitzen des trockenen Salzes tritt lebhaftes Verpuffen ein; durch Kochen mit Wasser erleidet die Verbindung Zersetzung; aus der salpetersauren Lösung fällt HCl Chlorsilber; durch Versetzen der Lösung in Salpetersäure mit überschüssigem Aetzkali entsteht ein Niederschlag, der aus Silberoxyd und Azophenylen bebesteht und beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure eine schöne, gelbe, unlösliche Verbindung, wahrscheinlich das entsprechende salzsaure Doppelsalz, liefert. Beim Kochen dieses Niederschlags mit Salzsäure wird Chlorsilber abgeschieden, während eine gelbe Auflösung von salzsaurem Azophenylen bleibt. Wir haben diese Verbindung noch nicht in hinreichender Menge erhalten, um eine genaue Untersuchung damit auszuführen.

Mit Zinnchlorür verbindet sich das salzsaure Azophenylen nicht, wie wir vermuthet hatten, zu einem Doppelsalz, sondern es entsteht, sobald die beiden Flüssigkeiten zusammengegossen werden, ein volu-

minöser, tief grüner Niederschlag, der frei von Zinn, reines Hydrodiazophenylen zu sein scheint; er löst sich beim Kochen in Salzsäure mit tief dunkelgrüner Farbe auf und beim Erkalten erhält man schöne, grüne Krystallnädelchen eines salzsauren Salzes, welches mit Platinchlorid ein grünes Doppelsalz bildet. Nach Allem scheint in dem Behandeln des Azophenylens mit Salzsäure und Zinn die beste Methode gegeben zu sein, um Hydrodiazophenylenverbindungen in reinem Zustande darzustellen.

Erhitzt man Azophenylen mit Phosphorsuperchlorid bis zum Schmelzen, so destillirt Phosphortrichlorid über, während ein rother Körper, der dem oben beschriebenen Azophenylenchlorid sehr ähnlich sieht, zurückbleibt; bringt man diesen aber mit Wasser zusammen, so spaltet er sich nicht in Chlor und Azophenylen, sondern es entsteht Salzsäure und ein gelbes, chlorhaltiges Produkt, das ein Gemenge verschiedener gechlorter Azophenylene ist. So weit unsere Versuche bis jetzt reichen, scheint es, dass man dieses Gemisch durch Auflösen in Alkohol und fractionirtes Fällen dieser Lösung mit Wasser in seine Componenten zerlegen kann; wenigstens ist es uns gelungen, auf diese Weise ein zweifach-gechlortes Azophenylen $C_{12}H_6Cl_2N_2$ mit dem Schmelzpunkt 144°C. zu isoliren.

Gefunden: 57.64 pCt. C., 3.09 pCt. H
Berechnet für $C_{12}H_6Cl_2N_2$
57.83 pCt. C., 2.57 pCt. H.

Die nähere Untersuchung dieser gechlorten Produkte wird gegenwärtig fortgesetzt.

Durch die Fähigkeit, die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen einzugehen, unterscheidet sich das Azophenylen vom Azobenzol ganz wesentlich, und da diese Verschiedenheit der beiden Körper doch wohl jedenfalls auf die differente Bindungsart der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome zurückzuführen ist, so erscheint für das Azophenylen die von mir zuerst aufgestellte Constructionsformel


als die wahrscheinlichere. Ich lasse eben noch andere Versuchsreihen anstellen, von denen ich hoffe, dass sie weitere Belege für diese Auffassung liefern werden.

Freiburg i. B., den 23. April 1875

## 165. Rudolf Benedikt: Ueber das Paramorin, ein Produkt der trockenen Destillation des Morins.

(Eingegangen am 28. April.)

Ueber die Destillationsprodukte des Morins besitzt die Literatur nur eine, von R. Wagner[1]) herrührende Angabe, nach welcher bei diesem Processe Phensäure (Brenzkatechin) entstehen soll.

Seitdem haben sich besonders Hlasiwetz und Pfaundler[2]) eingehender mit dem Studium des Morins befasst, auf die Produkte der trockenen Destillation aber weniger Werth gelegt. Sie erwähnen nur die Beobachtung, dass Morin beim Trocknen auf 200—300° C. zu sublimiren beginne und sich mit wolligen Krystallen überkleide.

Ich habe nun eine grössere Menge Morins (120 Gr.) der trockenen Destillation unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

Erhitzt man Morin für sich in einer kleinen Retorte, so erhält man neben einer grossen Menge uncondensirbarer Dämpfe einige Tropfen eines zuerst öligen, dann strahlig krystallinisch erstarrenden Destillates. In der Retorte bleibt sehr viel kohliger, stark aufgeblähter Rückstand.

Die Ausbeute wird bedeutend vergrössert, wenn man das Morin mit der vier- bis fünffachen Menge trockenen, feinkörnigen Sandes mischt und in Parthien von 1—2 Grammen aus knieförmig gebogenen, kurzen Röhren destillirt, wobei dann fast gar kein Dampf mehr auftritt. Die Menge des Destillates beträgt nach dem Verjagen des mit übergehenden Wassers ca. 25 pCt. des angewandten Morins.

Löst man das Destillat in siedendem Wasser, so krystallisiren aus dem Filtrate sehr bald lange, verfilzte, schwach gelb gefärbte Nadeln heraus, welche gesammelt und unter Zusatz von wenig Blutkohle umkrystallisirt wurden.

Die Mutterlaugen wurden mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und der beim Abdestilliren derselben zurückbleibende, krystallinisch erstarrende Rückstand aus einer kleinen Retorte überdestillirt. So erhält man ein nur schwach gefärbtes, strahlig erstarrendes, süss schmeckendes Destillat, welches alle Reactionen des

Resorcin's

giebt. Es sei nur angeführt, dass seine wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid violett färbte, dass es nach dem Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser auf Alkalizusatz die von Baeyer angegebene Fluorescenzerscheinung gab, und dass seine ätherische Lösung beim Zusatz einiger Tropfen einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure bald rothe Krystalle von Weselsky's

[1]) Erdmann's J., S. 52, 472.
[2]) Erdmann's J., S. 90, 445; 94, 65.

Diazoresorcin ausschied, die sich in Ammoniak mit schön blauer Farbe lösten.

Diese Reactionen sind so scharf, dass sie der Bestätigung durch die Elementaranalyse nicht bedurften.

---

Der zuerst ausgeschiedene, durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Kohle gereinigte Körper wurde nach dem Trocknen bei 100° C. der Elementaranalyse unterworfen. Diese führte zur Formel

$$C_{12} H_8 O_5,$$

wie die folgenden Zahlen zeigen:

| | Gefunden. I. | Gefunden. II. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| C | 62.60 | 62.39 | 62.07 |
| H | 3.97 | 3.67 | 3.44. |

Dieselbe Formel entspricht auch dem Morin; eine Vergleichung der Eigenschaften beider Körper zeigte aber, dass sie durchaus nicht identisch seien, der neue Körper ist vielmehr ein drittes isomeres Morin, welches

Paramorin

genannt sein möge.

Das Paramorin bildet schwach gelb gefärbte, wollige Nadeln, ist geschmacklos, schmilzt beim Erhitzen und ist zum Theil unzersetzt flüchtig. Es verbrennt mit russender Flamme unter Zurücklassung von wenig Kohle. Es reducirt alkalische Kupferlösung, wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt und löst sich in Schwefelsäure ohne Farbenveränderung auf.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ganz andere als die des Morins. Es löst sich nämlich in siedendem Wasser und in Aether sehr leicht auf, während Morin von diesen beiden Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. Seine Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt.

Es krystallisirt ohne Krystallwasser, während Morin ein Molekül Wasser enthält, welches es schwer und erst bei beginnender Zersetzung abgiebt. Seine alkoholische Lösung scheidet beim Versetzen mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Bleisalzes aus, während Morin unter denselben Bedingungen einen sehr reichlichen, schön gelb gefärbten Niederschlag giebt.

Versetzt man die ätherische Lösung des Paramorins mit einigen Tropfen des Weselsky'schen Reagens, so krystallisirt aus der roth gefärbten Flüssigkeit nach einiger Zeit ein gelber Nitrokörper heraus, der sich in Alkalien mit schön gelber Farbe löst.

Kocht man eine alkalische Lösung des Paramorins mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, sättigt dann ab und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten eine anfangs syrupöse, bald strahlig krystallisirende Masse, welche ich, da

sie die Baeyer'sche und die Weselsky'sche Resorcinreaction, so wie auch eine violette Eisenfärbung gab, nur für Resorcin hätte halten müssen, wäre der Geschmack auch süss und nicht säuerlich schrumpfend gewesen. Die Bildung von Resorcin aus Paramorin wäre leicht zu erklären:

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \\ \vdots \qquad O \\ C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{Paramorin.}} + H_6 = \underbrace{2\,C_6H_6O_2}_{\text{Resorcin.}} + H_2O.$$

Ich konnte den Versuch nur mit einem Gramm Paramorin anstellen und muss daher unentschieden lassen, ob die Substanz nicht vielleicht ein Diresorcin ist, von dem man ähnliche Reactionen voraussetzen dürfte.

Das Paramorin entsteht bei der trockenen Destillation des Morins nur in geringer Menge, das Hauptprodukt ist das Resorcin. Es war deshalb nicht möglich, seine Verhältnisse und Derivate näher zu studiren.

Fraglich war, ob die wolligen Krystalle, mit denen sich Morin beim Erhitzen überkleidet, sublimirtes Morin oder vielleicht Paramorin seien. Um dies zu constatiren, wurde Morin in kleinen Parthien in Platinschalen erhitzt, bis es sich wollig überkleidet hatte, und dann mit Wasser ausgekocht. Dabei hätte Paramorin in Lösung gehen und beim Erkalten wieder herauskrystallisiren müssen. Es wurde jedoch von Wasser nichts aufgenommen, woraus zu schliessen ist, dass die Sublimation wirklich aus unzersetztem Morin besteht.

---

Wie Hlasiwetz gezeigt hat, lässt sich Morin durch Behandeln mit Natriumamalgam, durch Schmelzen mit Aetzkali u. s. w. leicht in Phloroglucin überführen nach der Gleichung:

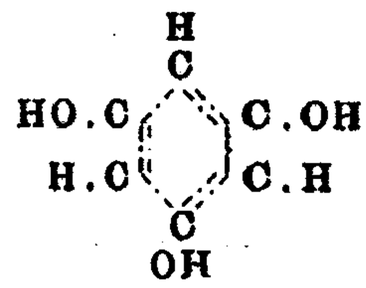
$$\underbrace{C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin.}} + H_2O + H_2 = \underbrace{2\,C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin.}}.$$

Giebt nun Morin bei der trockenen Destillation als Hauptprodukt Resorcin, so müssen Resorcin und Phloroglucin in einigem Zusammenhange stehen. Jedenfalls scheint es demnach, dass das Phloroglucin in die aromatische Reihe gehöre, was, obwohl schon seit lange vermuthet, doch noch nicht ganz endgültig festgestellt war.

Hlasiwetz und Habermann [1]) fanden, dass 1 Molekül Phloroglucin beim Behandeln mit Chlor in 3 Moleküle Dichloressigsäure zerfällt, und zogen daraus den berechtigten Schluss, dass das Phloroglucin symmetrisch construirt sein müsse. Diese Bedingung wird aber, wenn

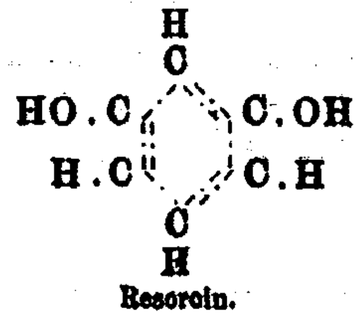
[1]) Ann. CLV. 120.

die aromatische Natur des Phloroglucins zugegeben wird, nur von der Formel:

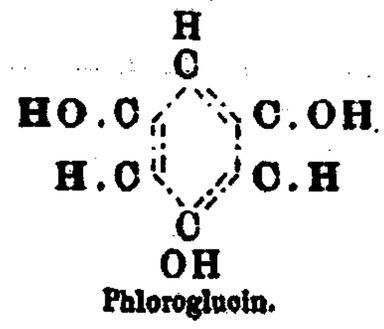


erfüllt.

Der Zusammenhang zwischen Resorcin und Phloroglucin ist dann:



Resorcin.



Phloroglucin.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

## 166. J. Tscherniak: Zur Kenntniss der Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 29. April.)

R. Preibisch[1]), welcher in Kolbe's Laboratorium eine interessante Untersuchung über das Nitromethan (Nitrocarbol) ausgeführt hat, theilt unter Anderm mit, dass dasselbe durch wässrigen Chlorkalk in Monochlornitromethan übergeführt werde, ohne dass hierbei höher gechlorte Produkte entständen. Diese Angabe hat etwas Auffallendes, wenn man bedenkt, dass im Allgemeinen Nitrokörper leicht durch Chlorkalk in Chlorpikrin übergeführt werden, und dass gerade die Muttersubstanz des Letztern, das Nitromethan, hievon abweichen sollte. Preibisch beschreibt das Chlornitromethan als ein bei 98° constant siedendes Oel, während Nitromethan bei 101° kocht. Als ich den Versuch ganz nach Preibisch's Angaben mehrmals wiederholte, erhielt ich regelmässig ein Gemenge von unangegriffenem Nitromethan und Chlorpikrin, die sich sowohl durch Destillation, als durch Behandlung mit Kali (worin Nitromethan löslich, Chlorpikrin unlöslich ist) trennen lassen, niemals aber eine Verbindung von den von Preibisch angegebenen Eigenschaften; den äussern Verlauf der Reaktionen fand ich seinen Angaben entsprechend. Ich kam schliesslich zu der Ueberzeugung, dass Preibisch ein Gemenge von Nitromethan und Chlopikrin analysirt hat, dessen Zusammensetzung zufällig

---

[1]) Journal f. pr. Chem. 1873. N. F. Bd. 8, S. 309.

der des Monochlornitromethans gleich war. Um diese Ansicht zu bestätigen, stellte ich auf einem andern Wege Monochlornitromethan dar, dessen Eigenschaften indessen von denen des Preibisch'schen Körpers gänzlich verschieden sind.

### Monochlornitromethan.

Ich bereitete dasselbe nach derselben Methode, die ich früher[1]) für die Darstellung von Monobromnitromethan und Monobromnitroäthan angewendet habe.

Während ich früher mit reinem Brom arbeitete, wandte ich hingegen hier, in Rücksicht auf den Aggregatzustand des Chlors, Chlorwasser an. — 20 Grm. Nitromethan wurden in das Natriumsalz umgewandelt, und dies, nachdem es gewaschen und getrocknet war, in kleinen Portionen und unter fortdauerndem Schütteln in 3 Liter bei 10° gesättigtes Chlorwasser gebracht. Aus der grossen Flüssigkeitsmenge wurde das gebildete Produkt gewonnen, indem ich etwa $\frac{1}{5}$ des Wassers abdestillirte, das sich absondernde Oel sammelte und das Wasser, immer unter Auffangen des zuerst Uebergehenden, noch etwa 5 Mal in gleicher Weise destillirte; alsdann sonderte sich kein Oel mehr ab. Ich gewann so 16 Grm. des öligen Produktes. Dieses war fast reines Monochlornitromethan. Bei der Destillation ging nur sehr wenig bis 120° über, circa 14 Grm. destillirten zwischen 120 und 125°. Nach einmaliger Rectifikation dieses Antheiles wurde daraus eine constant siedende Flüssigkeit erhalten. Die Analyse derselben ergab

| Berechnet für Monochlornitromethan. | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Cl | 37.17 | 37.52 | 37.06 |
| C | 12.56 | 12.34 | |
| H | 2.09 | 2.35. | |

Das Monochlornitromethan ist ein wasserhelles, farbloses Oel vom Siedepunkt 122 — 123°[2]) und vom specifischen Gewichte 1.466 bei 15°. Mit Wasser nicht mischbar, löst es sich doch in einer grösseren Menge desselben. (1 Grm. in circa 20 CC. Wasser). Sein Geruch ist dem des Nitromethans ähnlich, jedoch ein wenig stechender, an den des Chlorpikrins erinnernd. Sein chemisches Verhalten ist ganz das eines primären Nitrokörpers, das heisst einer Verbindung, welche die Gruppe $CH_2 - - NO_2$ enthält. Es löst sich leicht und vollkommen in verdünnter Kalilauge (Preibisch's Substanz gibt, wie schon erwähnt, an Kalilauge das Nitromethan ab und hinterlässt öliges Chlorpikrin). Die Kalilösung zersetzt sich sehr rasch. Die Sub-

[1]) Diese Ber. VII, 916.

[2]) Wie man sieht, liegt der Siedepunkt des einfach gechlorten Nitromethans über dem des Nitromethans (101°) und dem des Chlorpikrins (112°). Aehnliche Verhältnisse hat Bisschopinck bei den gechlorten Acetonitrilen beobachtet. (Diese Ber. VI, 781).

stanz gibt ferner die für die primären Nitrokörper so charakteristische Nitrolsäurereaktion sehr deutlich. Schüttelt man nämlich das Oel mit wässrigem Kaliumnitrat und verdünnter Schwefelsäure und setzt dann ein Alkali hinzu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein, die beim Ansäuren verschwindet und auf Zusatz von Alkali wieder erscheint. Die hierbei wahrscheinlich entstehende Monochlormethylnitrolsäure verdient, als Beispiel einer halogenhaltigen Nitrolsäure, ein näheres Studium.

V. Meyer hat gezeigt, dass das Nitroäthan durch Behandlung mit überschüssigem Brom und Kalilauge in Dibromnitroäthan übergeführt wird.

Genau auf die von ihm angegebene Weise[1]) mit Brom und Kali behandelt, tauscht auch das Monochlornitromethan seine beiden Wasserstoffatome gegen Brom aus und liefert

### Chlordibromnitromethan (Chlordibrompikrin).

Chlornitromethan wird mit einem grossen Ueberschuss von Brom gemischt, und unter Abkühlung allmälig verdünnte Kalilauge bis zur Entfärbung hinzu gegeben, die Flüssigkeit nochmals mit Brom bis zur gelben Färbung versetzt, und von Neuem mit Kali entfärbt. Das hierbei abgeschiedene schwere Oel wird mit concentrirter Kalilauge gewaschen, mit Wasser überdestillirt und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse derselben ergab:

| | Berechnet für $CClBr_2NO_2$. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Cl | 14.00 | 14.34 |
| Br | 63.11 | 62.72. |

Das Chlordibrompikrin ist ein genau wie Chlorpikrin riechendes Oel vom spec. Gewicht 2.421 bei 15°. Für sich erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von rothen Dämpfen, mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar. Von Wasser, sowie Kalilauge, selbst der concentrirtesten, wird es nicht gelöst. Wie man sieht, gleicht es in seinen Eigenschaften vollkommen dem Brompikrin.

---

Im Folgenden erlaube ich mir, einige Beobachtungen über das chemische Verhalten von Nitroverbindungen mitzutheilen. Wie V. Meyer gezeigt hat, zerfällt Nitroäthan mit wässriger Salzsäure bei 100° glatt in Hydroxylamin und Essigsäure. Ich habe diese Reaction auch unter veränderten Bedingungen studirt.

Alkoholische Salzsäure giebt mit Nitroäthan bei 120° reichlich salzsaures Hydroxylamin und Essigäther. Mit Salzsäure gesättigter Aether, mit Nitroäthan auf 160° erhitzt, giebt salzsaures Hydroxylamin, Essigäther und Chloräthyl.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1313, 1314.

Nitromethan scheidet beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen Krystalle von salzsaurem Hydroxylamin ab.

Noch will ich bemerken, dass Zinkäthyl auf Nitroäthan bei gelindem Erwärmen sehr heftig einwirkt, sodass bei zu stürmischer Reaction sogar Verpuffung eintritt. Das analoge Verhalten des Nitrobenzols (die Reaction tritt hier ohne äussere Wärmezufuhr ein, und das Produkt verpufft schon bei gelinder Erwärmung) deutet an, dass hier eine allgemeine Reaction, vielleicht durch Additionsfähigkeit der Nitrogruppe bedingt, vorliegt; das nähere Studium derselben möchte ich mir vorbehalten.

---

Die Leichtigkeit, mit welcher Nitrolsäuren aus primären Nitrokörpern mittelst salpetriger Säure entstehen, zeigt, dass die Gruppe $CH_2$, wenn sie sich in Verbindung mit negativen Complexen befindet, leicht ihren Wasserstoff gegen Stickstoff- Sauerstoffradicale austauscht. Dies führte mich zu der Vermuthung, dass die Malonsäure einer ähnlichen Reaction fähig sein könnte. Wirklich habe ich sowohl aus Malonsäure (aus Cyanessigsäure bereitet) wie auch aus Cyanessigsäure selbst mittelst salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure Substanzen erhalten, die sich, wie die Nitrolsäuren, mit Alkalien intensiv roth, doch mehr violett färben und deren Farbe beim Ansäuern verschwindet. Möglicherweise entstehen hierbei den Nitrolsäuren ähnliche Verbindungen [1]), welche ich zu untersuchen beabsichtige.

---

## 167. H. Vohl: Vorläufige Notiz über die Bestandtheile der Mineralquelle zu Birresborn im Regierungsbezirk Trier.

(Eingegangen am 29. April.)

Die Birresborner Mineralquelle in der Eifel, im Kreise Prüm, Regierungsbezirk Trier, entspringt im Kyllthale am Fusse zweier ausgebrannter Vulkane.

Diese Quelle war schon den Römern als eine vorzügliche Heilquelle bekannt.

Dieselbe ist in jüngster Zeit in Privathände übergegangen, und wurde ich von den Eigenthümern ersucht, dieses Mineralwasser einer qualitativen und quantitativen Prüfung zu unterwerfen, deren Resultat von den frühern und namentlich zuletzt von Monheim erhaltenen bedeutend abweichen, insofern Bestandtheile aufgefunden wurden, welche bei den früheren Analysen übersehen wurden.

---

[1]) Isobernsteinsäure $\alpha$-Cyanpropionsäure u. s. w. könnten den Pseudonitrolen analoge Körper liefern.

Namentlich war der hohe Gehalt an Lithium, so wie das Vorkommen von Kali, Caesium und Rubidium übersehen worden.

Ich theile beifolgendes Resultat meiner Analyse mit, welche mit dem Wasser vorgenommen wurde, wie es vor der Reinigung des Brunnens war und behalte mir eine Mittheilung über die Bestandtheile dieses Wassers nach der Brunnenreinigung und Beseitigung der süssen Wasser vor.

10.000 CC. = 10 Liter enthalten:

| | | |
|---|---|---|
| Doppeltkohlensaures Kali | 0.5876 | Gr. |
| - Natron | 12.8090 | - |
| - Lithian | 3.8016 | - |
| - Magnesia | 9.9500 | - |
| - Kalk | 1.7380 | - |
| - Eisenoxydul | 0.2644 | - |
| Chlornatrium | 0.3438 | - |
| Bromnatrium | 0.0026 | - |
| Jodnatrium | 0.0014 | - |
| Schwefelsaures Natron | 1.8104 | - |
| Thonerde | 0.0556 | - |
| Kieselsäure | 0.2420 | - |
| Manganoxydul | 0.0013 | - |
| Chlorcaesium | Spuren | |
| Chlorrubidium | Spuren | |
| Phosphorsäure | Spuren | |
| Krystallwasser und Verlust | 0.2410 | - |
| | 31.8488 | Gr. |

Das Birresborner Mineralwasser ist demnach eins der lithiumreichsten, bekannten Heilwässer.

Cöln, 28. April 1875.

---

## 168. Adolf Baeyer: Zur Geschichte des Hydantoins.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 1. Mai.)

Hr. E. Mulder hat in drei Notizen über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff[1]) die Behauptung aufgestellt, dass hierbei, entgegen meiner Angabe[2]), kein Hydantoin entsteht. Obgleich die Mittheilungen des Hrn. Mulder mir in keiner Weise Veranlassung gegeben haben, an der Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu zweifeln, so habe ich doch die Versuche noch ein-

[1]) Zeitschrift für Chemie 1871, 698. Diese Berichte V, 1011; VI, 1015.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 130, 158.

mal wiederholt, um keine Unsicherheit über diesen, für die Geschichte der Harnsäureverbindungen nicht unwichtigen Punkt aufkommen zu lassen.

Meine Vorschrift zur Bereitung des Hydantoins lautet: „Man erhält das Hydantoin durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit überschüssigem Ammoniakalkohol in einem verschlossenen Gefäss im Wasserbade. Ist alles gelöst, dampft man die gelbliche Flüssigkeit ein. . . .“ Hr. Mulder unternimmt nun nach dieser Vorschrift Hydantoin darzustellen, findet aber, dass sich nicht alles löst, sondern im Gegentheil ein in Alkohol unlöslicher Körper gebildet wird, der nicht aus Hydantoin besteht. Was wäre nun wohl naheliegender gewesen, als anzunehmen, dass ich bei meinen Versuchen mehr Alkohol angewendet habe? Hierin liegt in der That die Erklärung der Verschiedenheit unserer Resultate, wenig Alkohol giebt die Mulder'schen Körper, viel dagegen Hydantoin, wie die folgende von Hrn. Fuchs unternommene Wiederholung meiner früheren Versuche von Neuem bewiesen hat.

Bromacetylharnstoff wurde in Portionen von 5 Grm. mit alkoholischem Ammoniak in verschlossenen, birnförmigen Sodawasserflaschen 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Harnstoff war dabei vollständig in Lösung gegangen, die gelbliche Flüssigkeit gab beim Eindampfen eine feste Masse, die beim Ausziehen mit kaltem Wasser Hydantoin hinterliess. Das durch Behandeln mit Thierkohle entfärbte Produkt gab bei der von Hrn. Grabowski ausgeführten Analyse folgende Zahlen, welche asolut genau mit der l. c mitgetheilten Analyse von Hydantoin, welches aus Allantoin dargestellt und nicht mit Bleioxydhydrat gereinigt war, übereinstimmen:

Die Formel $N_2 C_3 O_2 H_4$ verlangt:

| | Berechnet. | Aus Allantoin. | Aus Bromacetylharnstoff. |
|---|---|---|---|
| C | 36 | 35.6 | 35.6 |
| H | 4 | 4.2 | 4.1 |
| N | 28 | 27.9 | 27.9. |

Der Kohlenstoffgehalt wurde, wie man sieht, etwas niedriger als der Berechnung entspricht gefunden, aber genau so gross wie bei dem vor 15 Jahren aus Allantoin dargestellten Präparat. Es beruht dies auf einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung, welche sich, wie es scheint, am besten durch Behandeln mit Bleioxydhydrat (vergl. die angef. Abh.) entfernen lässt. Hierzu fehlte das Material, da die Ausbeute nur unbedeutend war, obgleich die Reaction unter den angegebenen Verhältnissen jedes Mal gelingt. Die Vergleichung der Eigenschaften mit einem in der Sammlung befindlichen, aus Allantoin oder Alloxansäure dargestellten älteren Präparat zeigte die vollständigste Uebereinstimmung. Den Schmelzpunkt des Hydantoin hatte ich l. c.

auf ungefähr 206° angegeben, das alte und das neue Präparat fingen auch bei dieser Temperatur an zu erweichen, waren aber erst bei 216° vollständig geschmolzen, wobei ich dahingestellt sein lasse, ob dieses Verhalten die Folge einer Verunreinigung oder der durch die Hitze bewirkten Zersetzung des Hydantoins ist. Beim Erkalten erstarrten beide Substanzen bei 200--195° krystallinisch; ich hatte früher 157° angegeben, der Erstarrungspunkt ist also wohl je nach der Dauer und der Stärke der Erhitzung verschieden.

Was endlich meine Angabe über Bildung von Hydantoinsäure bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff betrifft, so lege ich selber keinen Werth darauf, weil das betreffende Produkt nicht analysirt worden ist, und es mir damals noch nicht bekannt war, dass Hydantoinsäure krystallirt. Ebensowenig kann ich aber der entgegenstehenden Behauptung des Hrn. Mulder ohne Weiteres Glauben schenken.

---

## Untersuchungen über die aromatischen Nitrososubstitutionsprodukte.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 1. Mai.)

I.

### 169. Adolf Baeyer: Ueber aromatische Nitrososubstitutionsprodukte.

Im Folgenden sind die Resultate niedergelegt, welche im hiesigen Laboratorium während des vergangenen Winters bei der weiteren Verfolgung der von Caro und mir [1]) begonnenen Untersuchung der Nitrososubstanzen aus der aromatischen Gruppe erzielt worden sind. Die in Angriff genommenen Nitrosoderivate des Dimethyl- und Diäthylanilins, des Phenols, Naphtols und des Resorcins können sämmtlich durch directe Einwirkung der salpetrigen Säure erhalten werden. Die Nitrosogruppe tritt in der Regel nur einmal ein, beim Resorcin dagegen gleich zweimal. Alle Körper aus dieser Klasse zeigen das a. a. O. als typisch bezeichnete Verhalten, durch Oxydation in Nitro-, durch Reduction in Amidosubstanzen überzugehen. Sie sind sehr reactionsfähig, im reinen Zustande aber vollkommen beständig. Ihr Verhalten ist nicht so gleichförmig wie das der Nitrokörper; das Binitrosoresorcin steht ziemlich isolirt da, aber auch die übrigen sind unter einander in vielen Punkten verschieden. So ist z. B. das Nitrosophenol ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es tiefgreifende

[1]) Diese Berichte VII, 809, 963, 1638.

Zersetzungen erfährt, während das Nitrosonaphtol und das Nitrosodimethylanilin verhältnissmässig beständige Verbindungen sind.

Die Nitrosoderivate des Dimethylanilins, des Phenols und Naphtols geben mit den aromatischen Basen und Phenolen molekulare Verbindungen, welche durch Schönheit der Farbe und Krystallisationsfähigkeit auffallen und in ihrem Verhalten den Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe gleichen.

Besonderes Interesse verdient ferner die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol und das Verhalten der Nitrosoderivate gegen aromatische Basen. Ueber diese Punkte soll nächstens eingehender berichtet werden.

---

## II.

### 170. Adolf Baeyer: Ueber das Nitrosonaphtalin.

Das Studium des Nitrosobenzols und des Nitrosonaphtalins ist nicht weitergeführt, jedoch ist es gelungen, den letzteren Körper im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Das nach der mitgetheilten Vorschrift [1]) erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung in Benzol gelöst, mit Ligroin gefällt, das Filtrat im Kohlensäurestrom bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur abgedunstet. Die erhaltene noch quecksilberhaltige Masse wurde noch einmal in Chloroform gelöst und sonst ebenso behandelt, und dies Verfahren zum dritten Mal nach dem Lösen des erhaltenen Produktes in Schwefelkohlenstoff angewendet. Der bei diesen drei Operationen nach dem Verdunsten zurückbleibende gelbrothe, krystallinische Rückstand wurde ausserdem jedesmal schnell mit Ligroin gewaschen und das anhaftende Ligroin sofort durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Alle diese Operationen genügten noch nicht, die Verunreinigungen zu entfernen, es war noch etwas Quecksilber und eine rothe, schmierige Substanz zugegen. Die Masse wurde daher noch einmal in Aceton gelöst, die Flüssigkeit von einem quecksilberhaltigen Rückstand abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur im Kohlensäurestrom abgedunstet. Bei einer gewissen Concentration trat die Abscheidung schwerer, gelber, körniger Krystalle ein. Die Operation wurde unterbrochen, als dunkelgefärbtere Körner gebildet wurden, und das erhaltene rein gelbe Produkt analysirt.

0.231 Grm. Substanz gaben 0.646 Grm. $CO_2$ und 0.090 Grm. $H_2O$. Für $C_{10}H_7(NO)$: C ber. 76.45 pCt., gef. 76.27 pCt.; H ber. 4.46, gef. 476.

Eine Stickstoffbestimmung konnte mit dieser Substanz nicht vorgenommen werden, weil der Rest durch einen Unglücksfall verloren ging; es ist dies indessen nicht von Belang, weil die noch etwas ver-

---

[1]) Diese Berichte VII, 1689.

unreinigte Substanz 8.1 pCt. N, anstatt der geforderten 8.9 pCt. gegeben hatte. Die Substanz schmolz bei 89°, a. a. O. war der Schmelzpunkt der unreinen 84° angeführt, im übrigen verhielt sie sich wie diese.

## III.

### 171. Conrad Schraube: Ueber Nitrosodimethylanilin.

**Darstellung des Nitrosodimethylanilins.** Zu der in diesen Berichten in einer früheren Mittheilung[1]) gegebenen Darstellungsweise des salzsauren Nitrosodimethylanilins ist eine kleine Abänderung nachzutragen, insofern als die Anwendung einer geringeren Menge des Alkohol-Salzsäuregemisches als günstiger, der Zusatz eines kleineren Ueberschusses an Amylnitrit als ausreichend sich erwiesen hat.

Als das beste Verhältniss hat sich das folgende herausgestellt: 50 Theile Dimethylanilin, 100 concentrirte Salzsäure und 600 eines Gemisches von 1 vol. Salzsäure mit 2 vol. Alkohol zusammengebracht, werden mit Eis gekühlt und mit 75 Amylnitrit von 0° versetzt, im Uebrigen wird, wie in dem genannten Bericht angegeben, verfahren.

Für das freie Nitrosodimethylanilin ist noch der analytische Beleg nachträglich zu geben und die frühere Angabe des Schmelzpunktes zu berichtigen, welcher bei dem ganz reinen Material bei 85° gefunden wurde.

Die Formel: $C_6H_4NO.N(CH_3)^2$ verlangt: C 64.00; H 6.66; N 18.66, gefunden wurde: C 64.06; H 6.88; N 18.72.

Von den **Salzen des Nitrosodimethylanilins** wurden ausser dem als Ausgangspunkt dienenden salzsauren das salpetersaure und schwefelsaure durch Zusatz der verdünnten Säuren zu einer ätherischen Lösung der Base, das pikrinsaure und das saure und neutrale oxalsaure Salz durch Mischen der ätherischen Lösungen dargestellt.

**Das salpetersaure Salz** aus Wasser umkrystallisirt bildet concentrisch gruppirte, sehr lange, gelbe Nadeln mit starkem Seidenglanz.

**Das schwefelsaure Salz** krystallisirt aus Wasser in schwefelgelben, mattglänzenden Krystallen. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab 39.69 pCt. $SO_4H_2$, wonach die Zusammensetzung des Salzes $C_6H_4NON(CH_3)^2 H_2SO_4$ ist, welche 39.52 pCt. $SO_4H_2$ erfordert.

**Das pikrinsaure Salz** krystallisirt aus Wasser in feinen, bräunlich gelben, stark glänzenden Blättchen, aus Alkohol in bräunlich gelben Nadeln.

**Das saure oxalsaure Salz**, aus Holzgeist unter Zusatz eines

[1]) Diese Ber. VII, 968

geringen Ueberschusses von Oxalsäure krystallisirt, bildet sehr schöne, prismatische Krystalle von honiggelber Farbe.

Durch Waschen mit Aether von der mit der Mutterlauge anhängenden Oxalsäure befreit, haben sie die Zusammensetzung:

$$C_6 H_4 NON(CH_3)^2 . C_2 H_2 O_4,$$

gefunden C 49.84; H 5.3; berechnet C 50.00; H 5.00.

Das neutrale oxalsaure Salz ist durch seine scharf ausgeprägte Krystallform ausgezeichnet und durch braunrothe Farbe von den andern Salzen des Nitrosodimethylanilin unterschieden. Man erhält es am besten aus Holzgeist krystallisirt unter Zusatz von etwas freiem Nitrosodimethylanilins, welches nach der Krystallisation mit Aether leicht abzuwaschen ist. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie aus der Analyse und aus der Wasserbestimmung hervorgeht.

Gefunden wurde: C 50.79, H 6.20; die Formel:

$$(C_6 H_4 NON(CH_3)^2)_2 C_2 H_2 O_4 + 2H_2 O$$

verlangt: C 50.70; H 6.10. Krystallwasser gefunden 8.1; berechnet: 8.45.

Hr. Bodewig hatte die Güte die Krystalle zu messen. Als Resultat der Untersuchung theilt er mir Folgendes mit:

„Krystallform monoklin,

$a : b : c = 1.6555 : 1 : 0.8884$,

Achsenschiefe: 84° 9'.

Glänzende, kurz säulenförmig ausgebildete Krystalle; von den Pyramidenflächen meist nur eine einzige am oberen Ende vorhanden."

## Additionsprodukte.

Das Nitrosodimethylanilin hat eine grosse Neigung mit andern Körpern Additionsprodukte zu geben, die jedoch meist sehr leicht wieder in ihre Componenten zerfallen.

Anilin und Nitrosodimethylanilin. Durch gelindes Erwärmen von gleichen Theilen Anilin und Nitrosodimethylanilin mit dem fünffachen Gewicht Alkohol erhält man eine grüne Lösung, aus der beim Erkalten dunkelstahlblaue Krystalle in grossen Massen anschiessen. Diese lassen sich aus Alkohol nur bei Gegenwart von überschüssigem Anilin ohne Zersetzung umkrystallisiren; aus Benzol dagegen man erhält leicht, auch ohne jenen Zusatz, prachtvolle Krystalle der reinen Verbindung. Die Analyse ergab C 66.90; H 6.86; N 17.53, woraus sich die Formel $(C_6 H_4 NON(CH_3)^2)_2 C_6 H_5 NH_2$ berechnet; diese verlangt: C 67.18; H 6.87; N 17.81.

Hr. Groth hatte die Güte diesen Körper krystallographisch zu untersuchen. Er theilt mir über die in Gemeinschaft mit Hrn. Bodewig angestellten Messungen Folgendes mit:

„Krystallform monoklin.

$a : b : c = 2.0825 : 1 : 1.5618$
$\beta = 47^0\ 6'$.

Lang oder kurz prismatische Krystalle, oft tafelförmig nach einem der beiden Flächenpaare von ∞ P.

Oberflächenfarbe dunkelstahlblau, im durchfallenden Licht chromgrün. Mit dem Dichroskop untersucht zeigten die Platten nach ∞ P ein smaragdgrünes und ein dunkelrothbraunes Bild."

**Paratoluidin und Nitrosodimethylanilin.** Der Anilinverbindung entsprechend wurde auch ein Toluidinkörper erhalten, welcher aus Aceton umkrystallisirt leicht sehr grosse, stahlblaue Krystalle selbst auf dem Uhrglas von mehr als 1 Gramm Schwere bildet, deren Messung jedoch auch an den kleineren und best ausgebildeten wegen der stets vorhandenen Krümmung der Flächen nicht möglich war. Die Verbindung, aus Aceton umkrystallisirt, zeigt die dem Anilinkörper entsprechende Zusammensetzung. Gefunden wurde: C 67.52; H 6.10; die Formel $(C_6 H_4 NON(CH_3)^2)_2 C_7 H_7 NH_2$ verlangt: C 67.81; H 7.12.

**Dimethylanilin und Nitrosodimethylanilin.** Die Verbindung mit Dimethylanilin, wie der Anilinkörper dargestellt, krystallisirt aus Benzol in sehr schönen, hellgrünen, glänzenden Krystallen, welche jedoch an der Luft sofort trübe werden, und in Folge dessen nicht messbar sind. Die Analysen ergaben keine übereinstimmende Zahlen.

**Phenol und Nitrosodimethylanilin.** Eine Phenolverbindung erhält man durch Mischen von 3 Th. (2 Mol.) Nitrosodimethylanilin mit 2 Th. (1 Mol.) Phenol unter Zusatz von Wasser, wobei ein brauner Brei entsteht, welcher in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst beim Erkalten in feinen, braunen Nadeln erhalten wird; diese mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen: C 66.48; H 6.59; N 14.52, woraus sich die Formel: $(C_6 H_4 NON(CH_3)^2)_2 C_6 H_6 O$ berechnet, welche verlangt: C 67.00; H 6.59; N 14.21.

Die Phenolverbindung längere Zeit auf 70° erhitzt, verliert fast vollständig alles Phenol, es bleibt Nitrosodimethylanilin zurück.

**Silbernitrat und Nitrosodimethylanilin.** In einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin erzeugt eine wässrige Lösung von Silbernitrat nach kurzer Zeit einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag, nach dem Abfiltriren der Mutterlauge, Auswaschen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren des Krystallbreis aus Alkohol oder Wasser von ungefähr 25°, erhält man die reine Verbindung in kleinen, dunkelblauen, im durchfallenden Licht rothen, stark glänzenden Krystallen.

Eine Silberbestimmung ergab 22.84 Ag; die Formel:

$$(C_6H_4NON(CH_3)^2)_2\,AgNO_3$$

verlangt 22.95 Ag.

### Reductionsprodukte.

**Phenylendimethyldiamin.** $C_6H_4NH_2N(CH_3)^2$. Salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure behandelt löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich gleichzeitig farblose Krystalle einer Zinnverbindung abscheiden, welche zum Theil noch gelöst bleibt. Löst man die Krystalle in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung des Zinns ein, so erhält man nach dem Eindampfen zur Syrupsdicke nach dem Erkalten farblose Krystalle von salzsaurem Phenylendimethyldiamin. Die Reduction verläuft also:

$$C_6H_4NON(CH_3)^2 + H_4 = C_6H_4NH_2N(CH_3)^2 + H_2O.$$

Die Krystalle sind sehr hygroskopisch. In concentrirter Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt geben sie eine beständige Platinverbindung, deren Analyse folgende Zahlen ergab: Pt 35.95; C 17.90; H 2.70, woraus die Formel;

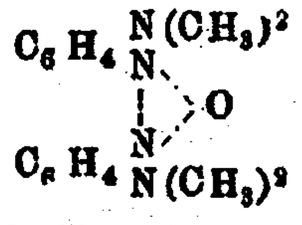
$$C_6H_4NH_2N(CH_3)^2.2HCl\,PtCl_4$$

sich berechnet, welche verlangt: Pt 35.99; C 17.50; H 2.55.

Die Darstellung des freien Phenylendimethyldiamins gelingt am besten durch Zersetzung einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron, wobei ein schmutzig grauer Niederschlag erhalten wird, welcher beim Schütteln mit Aether sich vollkommen mit rother Farbe löst. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt eine durchsichtige, feste Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Struktur zurück, welche sehr bald sich zu zersetzen beginnt, wobei sie trübe wird und eine schwärzliche Färbung annimmt. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Aus der ätherischen Lösung der freien Base wurden das salpetersaure und schwefelsaure Salz erhalten durch Ausschütteln mit den verdünnten Säuren; beide sind sehr leicht in Wasser löslich und zersetzen sich bald, in frischem Zustand bilden sie farblose, dünne Blättchen.

**Tetramethyldiamidoazoxybenzol**



Salzsaures Nitrosodimethylanilin, mit dem mehrfachen Gewicht alkoholischer Kalilauge gelinde erwärmt, giebt einen dicken Brei braunrother Krystalle; nach dem Absaugen der Lauge, Auswaschen mit

kaltem Wasser, worin der entstandene Körper fast unlöslich ist, und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol erhält man denselben rein. Aus der alkoholischen, unter Druck bewirkten Lösung gewinnt man ihn in braunen, stark glänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zahlen: C 67.80; H 7.10; N 19,61, woraus sich die obige Formel ableitet, dieselbe verlangt: C 67.6; H 7.04; N 19.72. Die Verbindung ist in Wasser, Holzgeist, Aether, Essigäther und Ligroïn schwer, in heissem Benzol und Alkohol leichter löslich. Chloroform nimmt davon schon ohne Erwärmen reichlich auf. Durch alkoholisches Schwefelammon, schweflige Säure und Natriumamalgam wird der Azoxykörper nicht verändert, Zinn und Salzsäure reduciren ihn leicht zu Phenylendimethyldiamin, dessen Platinverbindung analysirt wurde. Gefunden Pt 36.10, berechnet Pt 35.99.

Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz erhält man leicht durch Lösen der Base in den mit wenig Wasser verdünnten Säuren und Ausfällen durch Alkohol-Aether. Sie werden so in bräunlichgelben, sehr glänzenden Blättchen erhalten, welche durch Wasser vollständig in Base und freie Säure gespaltet werden. Im Uebrigen sind die Salze wie die freie Base sehr beständig. Das salzsaure Salz giebt noch in äusserst verdünnten sauren Lösungen mit Platinchlorid einen Niederschlag, der je nachdem das letztere in grösserem oder geringerem Ueberschuss vorhanden ist, eine verschiedene Zusammensetzung hat. Ganz rein wurde keiner der beiden Körper erhalten. Die Formel $C_{16} H_{20} N_4 O . 2HCl . PtCl_4 + H_2 O$ erfordert: Pt 27.60; C 26.88; H 3.36; gefunden wurde: Pt 26.45; C 28.00; H 3.77.

Der zweite Körper, bei grösserem Ueberschuss von Platinchlorid, scheint die Zusammensetzung: $C_{16} H_{20} N_4 O . 2H Cl . 2Pt Cl_4 + H^2 O$ zu haben; gefunden wurde: Pt 37.10, während obige Formel 37.47 verlangt.

## Oxydationsprodukte.

Nitrodimethylanilin $C_6 H_4 NO_2 N(CH_3)^2$. Die Ueberführung der Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilin in die Nitrogruppe gelingt einmal durch Einwirkung von Ferridcyankalium in alkalischer Lösung, besser aber vermittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat. Man versetzt die wässrige Lösung des salzsauren Nitrosodimethylanilins mit einem Ueberschuss von Kaliumpermanganat, lässt einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und zieht mit Aether aus, so lange dieser deutlich gelb gefärbt erscheint; der Aether wird zum grössten Theil abdestillirt, die concentrirte Lösung zur Krystallisation gestellt; es bleiben ziemlich grosse, schwefelgelbe Krystalle zurück, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether rein sind.

Die Formel $C_6 H_4 NO_2 N(CH_3)^2$ verlangt: C 57.83; H 6.02; N 16.86; gefunden wurde: C 57.60; H 6.03; N 16.55.

Der Schmelzpunkt liegt bei 169°. Der Körper hat noch basische Eigenschaften und giebt mit Salzsäure ein krystallisirendes Salz. Durch Kalilauge wird er nicht zersetzt.

**Binitrodimethylanilin** $C_6H_3(NO_2)^2N(CH_3)^2$. Salpetersäure wirkt auf Nitrosodimethylanilin äusserst leicht oxydirend und substituirend zugleich, und zwar giebt die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Salpetersäure bei sehr gelindem Erwärmen stets Binitrodimethylanilin. Man darf das Erwärmen jedoch nur bis zur eintretenden Reaktion fortsetzen, widrigenfalls die Zersetzung weiter geht und ein nicht krystallisirbares Oel erhalten wird. Verfährt man jedoch vorsichtig, so gewinnt man in wenigen Minuten eine körnige Masse von schmutziggelber Farbe oder auch ein braunes Oel, welches jedoch schon beim Abkühlen der Flüssigkeit erstarren muss. Man extrahirt mit Aether, lässt diesen verdunsten und krystallisirt mehrfach aus Alkohol-Aether um, worauf man den Körper erhält.

Die Analyse ergab: C 45.33; H 4.26; N 20.40. Die obige Formel verlangt: C 45.49; H 4.26; N 19.90. Das Binitrodimethylanilin bildet grosse, gelbe Krystalle, welche bei 73.5° schmelzen.

Versuche zur Gewinnung eines Reductionsproduktes aus Binitrodimethylanilin wurden bisher nicht angestellt.

---

## IV.

### 172. Adolph Kopp: Ueber das Nitrosodiäthylanilin.

Das Diäthylanilin giebt bei der Behandlung mit Amylnitrit, Alkohol und Salzsäure ebenso leicht wie das Dimethylanilin eine Nitrosoverbindung, nur ist die Isolirung derselben etwas umständlicher, weil das bei der Darstellung entstehende salzsaure Salz sich wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol nicht abscheidet.

Man lässt das Gemisch, welches wie zur Darstellung der Methylverbindung bereitet wird, einige Stunden stehen, schüttelt die klare, braungelbe Flüssigkeit zur Entfernung der Amylverbindungen mit Aether, versetzt mit überschüssigem kohlensauren Natron in wässriger Lösung und extrahirt von neuem mit Aether. Setzt man nun zu der so erhaltenen ätherischen Lösung von Nitrosodiäthylanilin vorsichtig ein Gemisch von absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich das schwefelsaure Salz in gelben Nadeln ab. Dies wird mit Aether-Alkohol ausgewaschen, getrocknet, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt; es scheidet sich dann die Basis in grünen Blättern ab und wird durch Umkrystallisiren derselben aus Aether vollständig rein erhalten.

Die Formel $C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2$ verlangt: C ber. 67.4 gef. 67.3; H ber. 7.3 gef. 7.5.

Das Nitrosodiäthylanilin krystallisirt aus Aether in grossen, grü-

nen Prismen, die bei 84° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen; es ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich und gleicht in seinem Verhalten ganz der Methylverbindung. Die Salze sind gelb und leichter in Wasser oder in Alkohol löslich als die der Methylbase.

Das schwefelsaure Salz hat die Zusammensetzung:

$$[C_6 H_4 (NO) N (C_2 H_5)_2]_2 SO_4 H_2;$$

S ber. 7.0 gef. 7.4.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt leicht. Für

$$C_6 H_4 (NO) N (C_2 H_5)_2 + C_6 H_2 (NO_2)_3 OH:$$

C ber. 47.1 gef. 46.9; H ber. 4.2 gef. 4.2.

Die Platinverbindung $[C_6 H_4 (NO) N (C_2 H_5)_2]_2 Pt Cl_4$; Pt ber. 25.7. gef. 25.7.

Das Nitrosodiäthylanilin giebt mit Anilin u. s. w. ebenfalls die von Schraube entdeckten Doppelverbindungen.

Das Nitrosodiäthylanilin ist von Wichtigkeit als Quelle für reines Diäthylamin. Diese Base wird nämlich ebenso und unter denselben Bedingungen wie die Methylverbindung in Nitrosophenol und Diäthylamin gespalten. Will man blos Diäthylamin darstellen, so kocht man das schwefelsaure Salz mit sehr verdünnter Natronlauge bis kein Diäthylamin mehr entweicht, fängt alles Uebergehende in Salzsäure auf, dampft zur Trockne, erwärmt mit festem Kali und sehr wenig Wasser, leitet das Diäthylamingas durch ein mit Baumwolle gefülltes Rohr, um Spuren von Anilin u. s. w. zurück zu halten. Wird das Nitrosophenol zu gleicher Zeit gewonnen, so müssen die bei der Beschreibung des Nitrosophenols angegebenen Vorsichtsmassregeln und Verhältnisse eingehalten werden; man fängt dann das bei dem Eintragen des schwefelsauren Salzes in die Natronlauge und nachherigem kurzen Kochen entweichende Diäthylamin auf und verarbeitet dann die nach Extraction mit Aether zurückbleibende, saure Flüssigkeit in zweckentsprechender Weise. Die Platinchloridverbindung des so erhaltenen Diäthylamins gab 35.30 pCt. Pt, die Theorie erfordert 35.35 pCt.

---

## V.

### 173. Edmund ter Meer: Ueber das Nitrosophenol.

Zur Darstellung des Nitrosophenols eignet sich die Zersetzung des Nitrosodimethylanilins durch Natronlauge besser als die directe Bildung aus Phenol und salpetriger Säure. Die für die erstere Methode von Baeyer und Caro gegebene Vorschrift hat sich auch bei Versuchen im Grossen vollständig bewährt, nur muss man darauf sehen, dass das salzsaure Nitrodimethylanilin möglichst rein und namentlich ganz frei von Alkohol zur Anwendung kommt. Das salzsaure Salz muss frisch bereitet, tüchtig mit Aether ausgewaschen, und

durch dreitägiges Liegen an der Luft und Umkrücken von jeder Spur Alkohol befreit sein. Man erhält dann nach der angegebenen Vorschrift ein Produkt von den Eigenschaften, wie sie Baeyer und Caro geschildert haben, dies ist aber noch kein reines Nitrosophenol, es haftet ein brauner Körper daran, der nicht durch Umkrystallisiren entfernt werden kann. Zur Reinigung empfiehlt sich folgendes Verfahren. Die heisse Lauge, welche durch Eintragen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in kochende sehr verdünnte Natronlauge erhalten ist, wird, schnell abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Aether extrahirt. Der Aether wird dann mit nicht überschüssigem, verdünnten Ammoniak geschüttelt, die braune ammoniakalische Lösung mit $CO_2$ gesättigt und mit Thierkohle geschüttelt bis eine abfiltrirte Probe durch eine Säure weiss gefällt wird. Die abfiltrirte, schön rothbraune Flüssigkeit wird nun in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen, der weisse, schwach gelblichgrüne Niederschlag abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Aus der intensiv und rein gefärbten Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwachbräunlichgrünen, concentrisch vereinigten, grossen Blättern. Die Ausbeute beträgt bei dem angegebenen Verfahren 35—40 pCt. der theoretischen Menge. Das reine Nitrosophenol löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem und zwar mit hellgrüner Farbe, beim raschen Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in fast farblosen, kleinen Nadeln, bei langsamem in dendritisch verwachsenen Blättern von bräunlichgrüner Farbe aus. Kocht man die Lösung einige Zeit, so färbt sie sich braun und giebt dann braune Krystalle, wie die von den Entdeckern beschriebenen. Die reine Substanz lässt sich unverändert aufbewahren, im unreinen Zustand zersetzt sie sich aber schnell, indem sie erst braun und dann schwarz wird. In Aether, den Alkoholen und in Aceton ist sie leicht mit rein grüner Farbe löslich, in Eisessig schwerer, noch schwerer in den Kohlenwasserstoffen. Wässrige Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden nehmen das Nitrosophenol sehr leicht mit schön rothbrauner Farbe auf; durch Säuren wird es hieraus unverändert als amorpher, fast weisser Niederschlag gefällt.

Nitrosophenolnatrium. 1 Theil Natrium wird in Alkohol gelöst und die Lösung in eine kalte, ätherische Lösung von 7 Theilen Nitrosophenol eingetragen. Die Natriumverbindung scheidet sich dann als schön mennigrother, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $C_6H_4(NO)ONa + 2H_2O$ besitzt. Aus Alkohol oder Aceton krystallisirt das Salz in schön rothen, kurzen Nadeln von derselben Zusammensetzung (C ber. 39.8, gef. 39.6; H ber. 4.4, gef. 4.2; Na ber. 12.7, gef. 12.6—12.7). Wasser löst das Salz äusserst leicht mit rothbrauner Farbe, die alkoholische Lösung ist in dicken Schichten rothbraun, in dünnen gelbgrün, in Aceton löst es sich mit blaugrüner

Farbe, in Aether und den Kohlenwasserstoffen dagegen nicht. Der amorphe mennigrothe Niederschlag färbt sich an der Luft bei Gegenwart von Aether oberflächlich dunkelroth und wird krystallinisch, trocken ist derselbe beständig. Die Lösung des Salzes ist auffallender Weise beim Kochen beständig, selbst schwache Säuren fällen daraus Nitrosophenol, Kohlensäure dagegen nicht. Beim Erhitzen verpufft es gelinde.

Nitrosophenolkalium. Versetzt man eine ätherische Lösung von Nitrosophenol mit einer alkoholischen Kalilösung, so scheidet sich das Nitrosophenolkalium als amorpher, schön grüner Niederschlag ab. In feuchtem Zustande wird er leicht oberflächlich roth und krystallinisch. Das Nitrosophenolkalium krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in blaugrünen, dünnen Tafeln, bisweilen auch in rothen Krystallen wahrscheinlich von anderem Wassergehalt. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Natronsalz, beim Erwärmen verpufft es.

Nitrosophenolammonium ist unbeständig, $NH_3$ fällt aus der ätherischen Lösung des Nitrosophenols einen grünen Niederschlag, der an der Luft das $NH_3$ ganz verliert.

Nitrosophenolbarium ist wie die Kalium- und Natriumverbindung in Wasser sehr leicht löslich und schwer daraus durch Krystallisation in reinem Zustande zu erhalten. Dies erreicht man aber leicht durch Zusatz einer concentrirten, wässrigen Lösung von 10 Th. Barythydrat zu einer alkoholischen Lösung von 8 Th. Nitrosophenol und Fällen mit Aether, wobei sich eine concentrirte, wässrige Lösung des Salzes abscheidet. Setzt man zu dieser Alkohol und fällt von neuem mit Aether so erhält man bei Wiederholung dieses Verfahrens das Barytsalz als schön rothen, krystallinischen Niederschlag, der bei 100° getrocknet, 35.8 pCt. Ba enthält. $(C_6H_4(NO)O)_2Ba$ verlangt 35.96 pCt. Ba. Das Salz krystallisirt aus Wasser in grossen, schön rothen Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es.

Nitrosophenolsilber fällt beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Natronsalzes als brauner, amorpher Niederschlag. Krystallisirt wird es erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silber zu einer Lösung von 1 Th. des Natronsalzes in 600 Th. heissen Wassers giesst. Die Flüssigkeit bleibt kurze Zeit klar, bald beginnt die Abscheidung kleiner, schwarzvioletter Krystalle, welche im Sonnenlicht grünen Reflex zeigen und unter dem Mikroskop rothes Licht durchlassen.

Zusammensetzung $C_6H_4(NO)OAg + H_2O$.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Ag | 43.5 pCt. | 43.5 pCt. |

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Nitrosophenolnatrium mit Lösungen der Salze der schweren Metalle entstehen amorphe

Niederschläge von gelb- bis roth- oder schwarzbrauner Farbe. Beim Arbeiten in sehr verdünnten, heissen Lösungen erhält man häufig krystallinische Niederschläge (Silber- und Bleisalz). Salpetersaures Blei fällt in concentrirter Lösung einen gelben, Quecksilber einen rothbraunen beim Kochen braun werdenden Niederschlag; Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfersalze geben braune Niederschläge. Basisch essigsaures Blei fällt Nitrophenol aus der wässrigen Lösung gelb.

Um zu einem Aether des Nitrosophenols zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, ohne zum gewünschten Resultat zu gelangen. Meist wurden nur schmierige, nach Aldehyd riechende Produkte erhalten. Setzt man zu einer gelinde erwärmten Lösung von Nitrophenolkalium oder -Natrium in Alkohol Jodmethyl im Ueberschuss zu, so wird die Farbe der Flüssigkeit bald heller, schliesslich gelblich roth, und es scheiden sich beim Erkalten lange, prachtvoll rothe Nadeln ab, die sich in Alkalien mit rother Farbe lösen und durch Säuren als amorpher, rother Niederschlag gefällt werden. Dieser Körper, welcher übrigens in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, ist also nicht das gesuchte Nitrosoanisol. Das Studium desselben ist noch nicht beendigt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen Nitrosophenol, es bildet sich dabei eine in langen Nadeln krystallisirende, unzersetzt flüchtige, chlorhaltige Base, welche noch in Untersuchung ist. Ueberhaupt ist das Nitrosophenol im höchsten Grade reactionsfähig und giebt mit beinahe allen Reagentien, so mit Brom, $PCl_5$, salpetriger Säure, concentrirter Schwefelsäure bemerkenswerthe Umsetzungen, deren Untersuchung ich leider durch äussere Verhältnisse fortzusetzen, verhindert bin. Nur möchte ich noch bemerken, dass es gelungen ist, den Zusammenhang der Lex'schen Reaction mit dem Nitrosophenol aufzufinden. Lex fügt zu einer wässrigen Phenollösung ein Nitrit und dann eine Säure hinzu, versetzt dann mit Natronlauge und einem reducirenden Körper, z. B. Zinkstaub, worauf erst Entfärbung und dann bei Luftzutritt Blaufärbung eintritt. Diese Erscheinung rührt nicht von dem nach Lex's Verfahren nothwendiger Weise gebildeten Nitrosophenol allein her, dies giebt nämlich unter den angegebenen Umständen nur eine braune Farbe, fügt man aber von vornherein einen Ueberschuss von Phenol hinzu, so erscheint die blaue Farbe mit Leichtigkeit.

---

## VI.

### 174. F. Fuchs: Ueber das Nitrosonaphtol.

Hr. Baeyer hat beobachtet, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen aus Phenol Nitrosophenol entsteht, sich aus Naphtol Nitrosonaphtol bildet.

Ich habe die nähere Untersuchung dieses Körpers übernommen und erlaube mir hiermit, der Gesellschaft meine bis jetzt erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Die Darstellung des Nitrosonaphtols erfolgte zuerst in einer wässrigen Lösung von Naphtol, die nach dem Abkühlen auf ca. 5° mit $NO_2K$ und Eisessig resp. Schwefelsäure versetzt wurde. Es wurden gewöhnlich auf 30 Grm. α-Naphtol (technisches Produkt) 35 Grm. $KNO_2$ und 25—30 Grm. $SO_4H_2$ (mit ca. ½ Liter $H_2O$ verdünnt, genommen.

Weitere Versuche ergaben, dass die Bildung desselben auch in alkoholischer Lösung, die, so weit es zur Aufnahme von $KNO_2$ nöthig, mit $H_2O$ verdünnt wurde, vor sich geht.

Als Darstellungsmethode empfahl sich schliesslich folgende als die vortheilhafteste:

Eine Lösung von 60 Grm. Naphtol in verdünnter, 40 Grm. KOH enthaltender Kalilauge wird mit ca. 18 Lit. Wasser verdünnt, der Flüssigkeit nach dem Abkühlen auf 10—5° eine Lösung von 70 Grm. $KNO_2$ zugefügt und hierauf unter Umrühren mit 85 Grm. $SO_4H_2$ in 1 Liter Wasser versetzt.

Die Flüssigkeit nimmt eine gelbbraune Farbe an und in kurzer Zeit setzt sich ein gleichgefärbter, flockiger Niederschlag ab, den man nach 24 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser auswäscht und aus Wasser umkrystallisirt.

Hierbei bleibt in reichlicher Menge ein schwarzes, harziges Produkt zurück, wovon man den Körper durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig reinigen muss. Hierauf wurde noch aus Benzol umkrystallisirt, wobei sich durch die theilweise leichtere und schwerere Löslichkeit des Produktes herausstellte, dass dasselbe aus zwei und zwar isomeren Körpern bestand. Durch Benzol lassen sich beide vollständig von einander trennen.

### Gelbes Nitrosonaphtol.

Das gelbe Nitrosonaphtol ist der in reichlicherer Menge sich bildende und in Benzol leichter lösliche Körper.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen $C_{10}H_6(NO)(HO)$:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 69.17 | 69.36 |
| H | 4.33 | 4.05 |
| N | 8.10 | 8.09 |
| O | — | — |

Der Körper besitzt, aus $C_6H_6$ umkrystallisirt, eine gelbgrüne bis grüne Farbe; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, ist seine Farbe rein schwefelgelb. Er schmilzt und zersetzt sich zwischen 145—150°; verpufft schwach beim Erhitzen. Sein Staub reizt zum

Niesen. Er ist leicht löslich im Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig; schwerer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Petroleum; fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem; krystallisirt am besten aus Eisessig, Benzol, Wasser in feinen Nadeln.

Der Körper zeigt im Allgemeinen eine ziemlich grosse Beständigkeit; er löst sich in conc. $SO_4H_2$ und fällt durch Zusatz von Wasser wieder unverändert aus, wird durch längeres Kochen mit $H_2O$ nicht zersetzt und lässt sich mit Wasserdämpfen etwas destilliren. Ueberschüssige salpetrige Säure zeigt in der Kälte keine Einwirkung; alkoholische Kalilauge beschränkt auch bei längerem Kochen ihre Einwirkung auf die Bildung des Kalisalzes.

### Weisses Nitrosonaphtol.

Bildet sich neben dem vorhergehenden in kleiner Menge; krystallisirt in schmutzigweiss oder bräunlich gefärbten Nadeln; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt ist es rein weiss. Leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Holzgeist, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In heissem Benzol und Toluol ist es nur wenig löslich. Es schmilzt und zersetzt sich zwischen 175° — 185°. Die Analyse ergab folgende Zahlen $C_{10}H_6(NO)(HO)$:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 68.88 | 69.36 |
| H | 4.36 | 4.05 |
| N | — | — |
| O | — | — |

Mit dem gelben Nitrosonaphtol wurden folgende Salze dargestellt:

### Nitrosonaphtolkalium $C_{10}H_6(NO)OK$.

Wird durch Auflösen von Nitrosonaphtol in wässeriger Kalilauge erhalten; das überschüssige KOH durch $CO_2$ neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und das Salz vom Kaliumcarbonat durch Alkohol getrennt. Es kann auch durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Kali erhalten werden, wobei das Salz in grünen, metallisch glänzenden Blättchen sich abscheidet, die ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Getrocknet erscheinen die Krystalle im durchfallenden Lichte gelbroth; die Farbe der Oberfläche liegt zwischen kupferroth und messinggelb.

In concentrirter Kalilauge unlöslich.

### Nitrosonaphtolnatrium $C_{10}H_6(NO)ONa$.

Wird wie das Kalisalz durch Auflösen von Nitrosonaphtol in verdünnter Natronlauge dargestellt. Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in stark glänzenden Prismen, die im auffallenden Lichte roth-

braun, im durchfallenden gelbroth erscheinen. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in concentrirter Natronlauge unlöslich. Die Analyse der bei 105°—110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Na | 11.96 | 11.79. |

### Nitrosonaphtolammonium $C_{10}H_6(NO)ONH_4$.

Scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit alkoholischem Ammoniak in grünen, metallisch glänzenden, feinen Nadeln ab, die sich aber an der Luft und in ammoniakfreiem Alkohol wieder in Nitrosonaphtol und Ammoniak zersetzen.

### Nitrosonaphtolbarium $(C_{10}H_6(NO)O)_2Ba + 2H_2O$.

Zur Darstellung desselben löst man Nitrosonaphtol in verdünntem Ammoniak auf und versetzt die heisse Lösung mit $BaCl_2$. Es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, den man mehrmals aus heissem Wasser, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt. Unlöslich in Alkohol. Die Krystalle bestehen aus kleinen, glänzenden Blättchen von bronzefarbener Oberfläche und schmutziggelbrother Körperfarbe; sie zeigen starken Dichroismus (gelbgrün und purpurroth).

Die Analyse liess auf das Vorhandensein von 2 Molekülen Krystallwasser schliessen.

$(C_{10}H_6NO)O)_2Ba + 2H_2O$, über $SO_4H_2$ getrocknet:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Ba | 26.44 | 26.47. |

$(C_{10}H_6(NO)O)_2Ba$, bei 130° getrocknet:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Ba | 27.80 | 28.45. |

Das Wasser fängt erst bei ca. 115° an sich zu verflüchtigen und ist bei 130° noch nicht vollständig ausgetrieben.

### Nitronaphtolsilber $C_{10}H_6(NO)OAg$.

Man stellt es dar, indem man eine wässerige Lösung des Natronsalzes in der Hitze mit Silbernitrat fällt.

Braunrother, pulveriger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

### Nitrosonaphtolblei $(C_{10}H_6(NO)O)_2Pb$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit essigsaurem Blei, so bildet sich zunächst ein ziegelrother, pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen wieder auflöst. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkler und erfüllt sich rasch mit einer reichlichen Menge kleiner, perlmutterglänzender Krystallschuppen, die sich zum

Theil an den Wänden des Gefässes fest ansetzen. Die Schuppen bestehen aus dunkelbraunen, überhitzten, kleinen Nadeln, die doppeltbrechend sind. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Pb | 37.34 | 37.45. |

### Oxydation mit Salpetersäure.

### Dinitronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$.

Bildet sich, wenn man gelbes oder weisses Nitrosonaphtol unter Abkühlung in concentrirte Salpetersäure einträgt, oder wenn man dieselben in einer Lösung von Eisessig bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Im letzteren Falle scheidet sich das Dinitronaphtol nach kurzer Zeit in seinen gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 137—138° liegt. Es ist dieser Körper also mit dem identisch, welchen man beim Behandeln von Naphtylamin mit Salpetersäure erhält.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 51.73 | 51.28 |
| H | 2.95 | 2.57. |
| N | — | — |
| O | — | — |

Da sowohl das gelbe, als auch das weisse Nitrosonaphtol denselben Dinitrokörper geben, so ist damit die Möglichkeit ausgeschlossen, dass vielleicht das eine aus etwa beigemengtem $\beta$-Naphtol entstanden sein könnte.

Im Uebrigen sollen demnächst besondere Versuche auch mit $\beta$-Naphtol angestellt werden.

### Oxydation mit Ferridcyankalium.

Gelbes Nitrosonaphtol. Löst man 2 Grm. Nitrosonaphtol in ca. $\frac{3}{4}$ Liter verdünnter Kalilauge (12 Grm. KOH enthaltend) und versetzt die heisse Lösung mit ca. 50 Grm. Ferridcyankalium, so nimmt die anfangs blutrothe Flüssigkeit nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Abscheidung von Ferrocyankalium eine gelbrothe Farbe an.

Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt den gelben Niederschlag durch Auswaschen mit Wasser, nochmaliges Fällen aus alkalischer Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol. Man erhält lange, glänzende, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°.

Der Analyse zufolge ist der Körper ein Nitronaphtol $C_{10}H_6(NO_2)OH$:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 63.20 | 63.53 |
| H | 4.03 | 3.70 |
| N | 7.46 | 7.40 |
| O | — | — |

Weisses Nitrosonaphtol. Dies ist bei Weitem schwerer oxydirbar als das Vorhergehende. Bei Behandlung mit derselben Menge Ferridcyankalium blieb dasselbe zum grossen Theil unverändert. Erst bei Anwendung von grösseren Mengen Ferridcyankalium gelang es, in geringen Mengen einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper zu erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 164° liegt. Es ist daher dieser Körper ohne Zweifel mit dem bekannten Nitronaphtol identisch, welches, wie die HHrn. Andreoni und Biedermann[1]) gefunden haben, bei derselben Temperatur schmilzt.

Versuche, das Nitrosonaphtol mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure und Eisessig zu oxydiren, führten zu keinem befriedigenden Resultat.

### Nitrosonaphtolmethyläther $C_{10}H_6(NO)OCH_3$.

Zur Darstellung versetzt man das Silbersalz in alkoholischer Flüssigkeit mit Jodmethyl, erwärmt wenig auf dem Wasserbade, filtrirt das Jodsilber ab und dampft die Lösung bis zur Trockne ein. Den Rückstand wäscht man zur Entfernung etwa vorhandenen Nitrosonaphtols mit verdünnter Kalilauge aus und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Dünne, gelbgrüne Nadeln; dickere, weniger gut ausgebildete Krystalle zeigen eine dunkelstahlblaue Oberflächenfarbe. Schmelzpunkt 95°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 70.31 | 70.59 |
| H | 5.01 | 4.81 |
| N | — | — |
| O | — | — |

### Nitrosonaphtoläthyläther $C_{10}H_6(NO)OC_2H_5$.

Wird auf dieselbe Weise wie der Vorhergehende mit Jodäthyl dargestellt. Sehr dünne, grüngelbe, stark glänzende, platte Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 101°. Die Analyse ergab:

[1]) Diese Berichte VI, S. 842.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 71.19 | 71.64 |
| H | 5.62 | 5.47 |
| N | — | — |
| O | — | — |

## VII.

### 175. Alb. Fitz: Ueber Binitrosoresorcin.

Fügt man zu einer wässerigen, mit etwas Essigsäure versetzten Resorcinlösung eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine schwerlösliche, krystallinische Substanz ab, eine Nitrosoverbindung des Resorcins.

Um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist es wesentlich, bei niedriger Temperatur und rasch zu arbeiten.

Man verfährt zweckmässig auf folgende Weise: Man löst Resorcin (1 Mol.) in der 50fachen Menge Wasser, kühlt bis nahe auf 0° C. ab, setzt Essigsäure (2 Mol.) hinzu und sodann in Wasser gelöstes salpetrigsaures Kali (2 Mol., zweckmässig einen kleinen Ueberschuss wegen der Unreinheit des käuflichen salpetrigsauren Kalis). Die Flüssigkeit färbt sich alsbald dunkel und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung einer gründlich gefärbten Substanz, des sauren Kalisalzes des Binitrosoresorcins (vielleicht gemengt mit freiem Binitrosoresorcin). Circa ½ Stunde nach dem Zusatz des salpetrigsauren Kalis giesst man die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Es scheidet sich freies Binitrosoresorcin in gelblichen Flocken ab. Man lässt circa 1 Stunde stehen, bringt die Substanz auf ein Filter und wäscht gut aus. Man krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus heissem 50procentigem Alkohol um. Die heisse Lösung färbt sich, namentlich beim Filtriren, durch Oxydation an der Luft, stark braun. Beim Erkalten fällt die Substanz in gelblichgrauen oder gelblichbraunen, glänzenden Krystallblättchen aus. Nimmt man bei der Darstellung auf 1 Mol. Resorcin nur 1 Mol. salpetrigsaures Kali, so entsteht nicht Mono-, sondern ebenfalls Binitrosoresorcin; das unverändert gebliebene Resorcin lässt sich mit Aether aus der Flüssigkeit wieder erhalten; nimmt man auf 1 Mol. Resorcin 4 Mol salpetrigsaures Kali, so erhält man ebenfalls Binitrosoresorcin, aber stark gefärbt und in unreinem Zustand.

Die Ausbeute nach obigem Verfahren erreicht bei sorgfältigem Arbeiten 80 pCt. der theoretischen.

Eine Kohlenstoff- und eine Stickstoffbestimmung ergaben:

| | | $C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$ für Binitrosoresorcin + $2H_2O$ berechnet sich: | |
|---|---|---|---|
| C | 35.4 | C | 35.3 |
| H | 3.8 | H | 3.9 |
| N | 14.1 | N | 13.7. |

Eine Wasserbestimmung lässt sich nicht ausführen; bei 100° findet nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme statt; bei 115° C. verpufft die Substanz.

Das Binitrosoresorcin ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton; leichter löslich in heissem; aus heissem Alkohol fällt es amorph aus.

Das Binitrosoresorcin ist ganz unlöslich in Aether und Benzol.

Der Umstand, dass kein Lösungsmittel den Körper in der Kälte in erheblicher Menge löst, macht seine Reindarstellung etwas schwierig, da die heissen Lösungen sich durch Oxydation an der Luft rasch bräunen.

Das Binitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure; es treibt $CO_2$ aus kohlensauren Salzen aus, und aus essigsauren Salzen theilweise die Essigsäure.

Die Salze des Binitrosoresorcins sind amorph, mit Ausnahme des sauren Kali-, Natron-, Ammoniak- und Kalksalzes.

Zur Darstellung des sauren Natronsalzes übergiesst man Binitroso-Resorcin mit etwas Wasser, fügt soviel Natronlauge hinzu, dass gerade alles gelöst ist, und leitet längere Zeit $CO_2$ ein; es scheidet sich schwer lösliches saures Natronsalz als krystallinisches, schön dunkelgrünes Pulver ab.

| | Die Analyse ergab. | Berechnet für $C_6H_2(NO)_2OHONa$. |
|---|---|---|
| C | 37.3 | 38.0 |
| H | 2.2 | 1.6 |
| Na | 11.9 | 12.1. |

Das saure Ammoniaksalz wird in ähnlicher Weise dargestellt; dasselbe ist ein krystallinisches, grünlichbraunes Pulver.

| | Die Analyse ergab. | Berechnet für $C_6H_2(NO)_2OHO(NH_4)$. |
|---|---|---|
| C | 39.0 | 38.9 |
| H | 4.3 | 3.8 |
| N | 23.0 | 22.7. |

Das saure Kalisalz ist ein schwer lösliches, krystallinisches, hellgrünes Pulver.

Die Lösung des sauren Natronsalzes giebt mit Chlorbarium einen amorphen, grünen Niederschlag, der unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Essigsäure ist.

Mit Chlorcalcium entsteht ein krystallinischer, grünlichgrauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Mit salpetersaurem Silber: grauer, flockiger Niederschlag,
mit essigsaurem Blei: braunrother, flockiger Niederschlag,
mit schwefelsaurem Kupfer: braunrother Niederschlag,
mit schwefelsaurem Zink: flockiger Niederschlag,
mit salpetersaurem Quecksilberoxydul: braunrother Niederschlag,
mit Eisenvitriol: blaugrüner Niederschlag,
} amorph, schwer löslich
mit Eisenchlorid: färbt sich tief grün, nach einiger Zeit ein dunkelgrüner Niederschlag.

Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich, die übrigen neutralen und basischen Salze sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge.

Versucht man, das Binitrosoresorcin zu Binitroresorcin zu oxydiren, so erhält man mit Salpetersäure, selbst mit ganz verdünnter in der Kälte, Trinitroresorcin; von übermangansaurem Kali und Ferridcyankalium wird das Binitrosoresorcin schon in der Kälte höher oxydirt resp. verbrannt.

Dagegen geht die Reduction des Binitrosoresorcins mit Zinn und Salzsäure zu Biamido-Resorcin ganz glatt vor sich. Man übergiesst Binitrosoresorcin mit etwas Wasser und fügt Zinn und concentrirte Salzsäure zu, das unlösliche Binitroso-Resorcin verschwindet sehr rasch, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmt. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet. Man fällt mit $SH_2$ das Zinn aus, filtrirt, dampft auf dem Wasserbad, zweckmässig unter beständigem Einleiten von $SH_2$, zum Trocknen ab bis zum vollständigen Verjagen der Salzsäure, löst in wenig Wasser, fällt mit $SH_2$ einen kleinen Rest von Zinn aus, der von der Salzsäure in Lösung gehalten war, filtrirt und dampft wieder ab. Das salzsaure Biamidoresorcin bräunt sich stark beim Abdampfen, selbst wenn man dabei beständig $SH_2$ einleitet. Zweckmässig verwandelt man das salzsaure in das schwefelsaure Salz, das viel beständiger ist. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure, so beginnt alsbald eine Abscheidung von schönen, nur schwach gefärbten Krystallnadeln; rascher fällt das Salz bei Zusatz von Alkohol aus, wobei die Verunreinigungen im Alkohol gelöst bleiben. Man bringt das Salz auf ein Filter und wäscht mit Alkohol aus.

| Die Analyse ergab. | | Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2 . SO_4H_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. |
|---|---|---|
| C | 27.6 | 27.2 |
| H | 5.7 | 4.9 |
| S | 11.8 | 12.1 |
| N | 10.8 | 10.6. |

Das Salz verliert bei 100° 9.6 pCt. Wasser; für $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser berechnet sich 10.2 pCt.

Versetzt man das schwefelsaure Biamidoresorcin mit Alkalien,

kohlensauren Alkalien oder Barytwasser, so wird die Base frei, die sich an der Luft sofort bräunt und zersetzt.

Mit Eisenchlorid entsteht eine schön blaue Färbung, die jedoch sehr rasch in schmutzigbraun übergeht; der Imidokörper wird, wie es scheint, sofort an der Luft zersetzt.

Zahlreiche Versuche, um weitere Derivate des Binitroso-Resorcins zu erhalten, blieben resultatlos; es entstanden nur braune schmierige, oder harzige Substanzen.

So wurde versucht, den Acetyläther zu machen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, wobei sich das Binitrosoresorcin nach einigen Stunden löst; das Produkt ist ein braunes Harz.

Mit Anilin, Alkohol und Eisessig bildet sich in der Kälte ein Anilinsalz von grünlicher Färbung; beim Erwärmen färbt sich die Masse dunkel; das Produkt ist eine braune, zersetzte Substanz.

Erwärmt man mit alkoholischer Salzsäure, so fällt beim Erkalten Salmiak aus; ausserdem bildet sich ein Harz. Dieselben Produkte bilden sich nach längerem Stehenlassen in der Kälte.

Erwärmt man Binitrosoresorcin mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig, um vielleicht dem Weselsky'schen Diazoresorcin näher zu kommen, so erhält man nur braune, schmierige Produkte.

Löst man Binitrosoresorcin in absolutem Alkohol, kühlt in Eis und leitet salpetrige Säure ein, so färbt sich die Lösung nur ein wenig tiefer gelb; suspendirt man in absolutem Alkohol und leitet längere Zeit salpetrige Säure ein, so bleibt die Substanz unverändert, nur färbt sich die Flüssigkeit etwas stärker gelb.

---

## 176. Jos. Boehm: Ueber Gährungsgase aus Sumpf- und Wasserpflanzen.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In einer früheren Abhandlung „Ueber die Entwicklung von Gasen aus abgestorbenen Pflanzentheilen" (Sitzungsb. d. kaiserl. Akad. d. W. in Wien, 54. Bd. 1866) habe ich gezeigt, dass aus unter Wasser getauchten Blättern und Früchten von Landpflanzen, sowie aus Lösungen von gewöhnlichem Stärkezucker sich infolge spontan auftretender Buttersäuregährung Kohlensäure und Wasserstoff entwickeln. Weitere derartige Versuche mit Sumpf- und Wasserpflanzen führten zu folgenden Resultaten.

1) Sowie alle bisher in dieser Richtung untersuchten Landpflanzen erleiden auch viele Sumpfpflanzen (z. B. *Berula angustifolia*, *Nasturtium*

*officinale* etc.) bei Luftabschluss unter Wasser, ohne weiteren Zusatz eines Fermentes, die Buttersäuregährung.

2) Die eigentlichen Wasserpflanzen (wahrscheinlich alle) und viele Sumpfpflanzen (z. B. *Alisma Plantago*, *Hypnum Kneifii*) entwickeln unter gleichen Bedingungen Sumpfgas. In diesem Falle geht der Entbindung von Grubengas häufig Buttersäuregährung voraus.

3) Die Sumpfgasentwicklung unterbleibt, wenn die Pflanzen unmittelbar vor der Einfüllung in die Apparate oder in den Gährungsgefässen selbst gekocht wurden; es stellt sich dann nur Buttersäuregährung ein.

4) Werden gekochte Wasserpflanzen, welche nur Kohlensäure und Wasserstoff entbanden, in einem offenen Gefässe gewaschen, so entwickeln sie dann bei weiter fortgesetztem Versuche Sumpfgas.

5) Die Entwicklung von Sumpfgas aus abgestorbenen Wasserpflanzen muss nach dem heutigen Stande der Wissenschaft als ein Gährungsakt aufgefasst werden. Die diesen Process bedingenden, bisher noch unbekannten Organismen oder deren Keime, welche in der Luft nicht in übergrosser Menge vorhanden zu sein scheinen, sind gegen hohe Temperaturen entweder viel empfindlicher als das Buttersäureferment, oder unsere Vorstellung über die Genesis der letzteren ist unrichtig.

6) Die Flüssigkeit, in welcher Pflanzen während längerer Zeit in Sumpfgasgährung begriffen waren, reagirt stark alkalisch; es findet sich in derselben Ammoniak.

7) In Folge der Ammoniakbildung von im Meere verwesenden Pflanzen (welche wohl hauptsächlich von der durch die Flüsse aus den Continenten zugeführten Salpetersäure ernährt wurden) wird durch das verdunstende Wasser gebundener Stickstoff wieder den Landpflanzen zugeführt.

8) Der Zerfall der Cellulose bei der Sumpfgasgährung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_6 H_{10} O_6 = 3CO_2 + 3CH_4$. Dass die Kohlensäure bei längerer Gährungsdauer in geringerer als der nach dieser Gleichung geforderten Menge auftritt, ist bedingt durch die Bindung des gleichzeitig gebildeten Ammoniaks.

9) Bei längere Zeit andauernder Sumpfgasgährung erfolgt eine theilweise Vertorfung der Versuchspflanzen.

Die ausführliche Abhandlung wird demnächst in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akad. d. W. in Wien erscheinen.

## 177. H. Salkowski: Ueber Nitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Obwohl die Entdeckung einer vierten Nitrobenzoësäure durch Fittica (diese Ber. S. 252) schon von verschiedenen Seiten beleuchtet worden ist, so erlaube ich mir der Gesellschaft noch folgende Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen, zu der ich durch die von Erlenmeyer (diese Ber. S. 393) ausgesprochene Vermuthung, dass eine gewisse Menge von Paranitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure entstehen und sich hierdurch die Beobachtungen Fittica's erklären möchten, sowie durch die Bestätigung der Bildung von Paranitrobenzoësäure durch Griess (diese Ber. S. 528) und Ladenburg (daselbst S. 536) veranlasst bin.

Ich habe mich in der letzten Zeit vielfach mit Nitrobenzoësäure beschäftigt, nicht um die Isomerien dieser Säure zu studiren, sondern zu anderweitigen Zwecken und habe dabei einmal (bei einer vor längerer Zeit in kleinem Maassstabe ausgeführten Darstellung nach der von Griess benutzten Abänderung des Gerland'schen Verfahrens) ebenfalls eine Säure von 180° Schmelzpunkt beobachtet, die ich bei Seite legte, weil ich sie für eine Dinitrobenzoësäure hielt; bei der jetzt angestellten genaueren Untersuchung hat sie sich als ein Gemisch von Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure erwiesen.

Die bei der erwähnten Darstellung erhaltene rohe Nitrobenzoësäure wurde mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen und die Auszüge mit Baryt gesättigt. Aus der heissen Lösung des Barytsalzes wurden nach einander folgende Krystallisationen erhalten. Erste Krystallisation (Hauptmenge), schwerlöslich, die durch Salzsäure abgeschiedene Säure schmilzt gegen 140°. Zweite Krystallisation, hellgelbe Warzen, untermischt mit einigen braunen Nadeln. Einmal umkrystallisirt, dann durch Salzsäure gefällt. Die erhaltene Säure schmolz bei 126°. Dritte Krystallisation aus der schon stark concentrirten Mutterlauge. Einmal umkrystallisirt, dann durch Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz bei 180°, sie roch beim Kochen mit Wasser nach Benzoësäure. Die Mutterlauge gab dann beim Fällen mit Salzsäure wesentlich Orthonitrobenzoësäure.

Die bei 180° schmelzende Säure wurde nun in das Barytsalz übergeführt, welches sich beim langsamen Concentriren seiner Lösung in fast farblosen Blättchen abschied (die Mutterlauge gab mit Salzsäure eine Fällung, deren reicher Gehalt an Benzoësäure sich schon durch den beim Erhitzen der Flüssigkeit auftretenden Geruch erkennen liess und durch den Schmelzpunkt des Sublimates (122°) constatirt wurde); die lufttrocknen Blättchen verloren bei 180° nichts an Gewicht und enthielten 32.9 pCt. Barium. Die durch Salzsäure daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 192°, nach einige Zeit fortgesetztem

Kochen mit Wasser zur Verflüchtigung der Benzoësäure jedoch bei 235°, nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt ebenfalls bei 235°, also wie Paranitrobenzoësäure. Da das Barytsalz ganz homogen aussah und sich als wasserfrei erwies (das der Benzoësäure, sowie aller Nitrobenzoësäuren enthält Krystallwasser), bin ich geneigt, es für ein eigenthümliches Doppelsalz der Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure zu halten (die Formel $C_6H_5CO_2 . Ba . CO_2C_6N_4(NO_2)$ erfordert 32.3 pCt. Barium) möchte mich jedoch noch nicht bestimmt dafür aussprechen, da mir nur eine sehr geringe Menge davon zu Gebote stand. Es wäre also möglich, dass Fittica's Säure von 179° Schmelzpunkt ein ähnliches Gemenge ist, wiewohl er freilich angiebt, aus seinem Rohprodukt alle Benzoësäure durch fortgesetztes Destilliren mit Wasser entfernt zu haben.

Was die Säure Fittica's vom Schmelzp. 125° betrifft, so hebt er allerdings hervor, dass der Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser constant blieb, aber andererseits ist es bekannt, wie schwer es gerade bei der Metanitrobenzoësäure hält, durch blosses Umkrystallisiren auf den richtigen Schmelzpunkt zu kommen. Bei einem vor mehreren Jahren von mir angestellten Versuch mit Nitrobenzoësäure, die vermittelst Salpeter-Schwefelsäure dargestellt war, stieg der Schmelzpunkt erst nach 10maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf 140 bis 141° und blieb nun constant. Wenn Fittica ferner behauptet, dass die Säure des schwerlöslichen Barytsalzes, welche nach ihm bei 125° schmilzt, bei der Reduction nicht die gewöhnliche Metaamidobenzoësäure, sondern eine neue Amidosäure vom Schmelzpunkte 154 bis 156° giebt, so habe ich dazu zu bemerken, dass ich grössere Quantitäten der aus dem schwerlöslichen Barytsalz abgeschiedenen Säure reducirt und dabei durchschnittlich 50 pCt. der theoretischen Menge an einer Amidobenzoësäure gewonnen habe, deren Schmelzpunkt gewöhnlich etwas über 172° (einmal bei 176°) lag. Berücksichtigt man die bei der Darstellung der Amidosäure unvermeidlichen Verluste, so folgt daraus, dass mindestens der grösste Theil der Nitrosäure des schwerlöslichen Barytsalzes der bei 172 bis 174° schmelzenden Amidobenzoësäure entspricht.

Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass ich beim Nitriren der Orthonitrobenzoësäure nach Griess[1]) und Ueberführen der erhaltenen Säuren in das Barytsalz styphninsauren Baryt von der Formel $C_6H(NO_2)_3O_2Ba + 1H_2O$ erhalten habe (ber. 34.42 Ba und 4.52 $H_2O$; gef. 34.73 Ba und 4.39 $H_2O$). Es entstand bei dem Versuch, die zuerst erhaltene Krystallisation aus der Lösung der gemischten Barytsalze aus heissem Wasser umzukrystallisiren, wobei sich dieselbe in kleine, schön orangefarbene, selbst in siedendem Wasser fast un-

[1]) Diese Ber. VII, S. 1228.

lösliche Schüppchen von obiger Formel verwandelte. Die Säure dieses Salzes schmolz bei 177°.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, den 30. April 1875.

---

### 178. E. Salkowski: Ueber das Verhalten des Sarkosins im Thierkörper.

Ich möchte mir einige Bemerkungen zu den Mittheilungen des Hrn. v. Mering erlauben, welche vielleicht geeignet sind, dieselben in etwas zu ergänzen. Zunächst hebe ich die Uebereinstimmung mit meinen Resultaten bezüglich der Bildung der Methylhydantoinsäure hervor, die mir deshalb besonders werthvoll ist, weil ich nicht verkenne, dass negativen Resultaten gegenüber positiven doch immer nur eine sehr beschränkte Beweiskraft zukommt. — Den Nachweis des unveränderten Sarkosin im Harn habe ich direct führen können, indem ich den vorher mit Bleiessig behandelten und entbleiten Harn eindampfte und fractionirte Fällungen mit Alkohol resp. Alkohol-Aether machte. Verschiedene dieser Fällungen zeigten süssen Geschmack, eine derselben war ausserdem fast frei von unorganischen Salzen; es gelang aus derselben durch Behandeln mit $\left.\begin{matrix}Cu\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ das wohlkrystallisirte Sarkosinkupfer darzustellen.

0.252 Grm. gab in $H_2O$ gelöst und mit einem Tropfen HCl versetzt u. s. w. 0.0738 $Cu_2S$ = 23.49 pCt. Die Formel $C_3H_6CuNO_2 + H_2O$ erfordert 23.02 pCt.

Aus dem Filtrat krystallisirte nach Entfernung von HCl durch $Ag_2O$ u. s. w. beim Einengen sofort Sarkosin aus, das durch den süssen Geschmack und Sublimation festgestellt wurde. Später habe ich noch mehr von der Verbindung erhalten, — weitere Bestimmungen schienen mir überflüssig. — Ich stimme also mit den HH. Baumann und v. Mering überein, dass das Sarkosin unverändert ausgeschieden wird; — etwas anders stellte ich mich aber zu der Frage, wie gross der Antheil des unverändert ausgeschiedenen Sarkosin sei. Ausser der unveränderten Ausscheidung und der Ausscheidung als Methylhydantoinsäure waren als weitere Möglichkeiten noch in Betracht zu ziehen: die Bildung von Methylhydantoin und von Methylharnstoff, analog der Bildung von Harnstoff aus Glycocoll. Ich bin der Ansicht, dass ein nicht unerheblicher Theil des Sarkosin als Methylharnstoff austritt. Dieselbe stützt sich vor Allem auf das Resultat der Harnstoffbestimmung nach der Bunsen'schen Methode: nach dieser erhielt ich nämlich in dem Fütterungsharn fast $1\frac{1}{2}\times$ soviel Harnstoff, wie in dem Harn der vorhergehenden Normalperiode (ich bemerke dabei, dass die Menge des vom Stoffwechsel herrührenden Harnstoffs

an allen Tagen dieselbe sein musste). Dem entsprechend lieferte die Fällung des Harns (nach dem Eindampfen) mit Salpetersäure bei dem Fütterungsharn auch erheblich mehr salpetersauren Harnstoff, wie beim Normalharn. Controlversuche, in denen Harn der Normalperiode mit Sarkosin versetzt und dann nach der Bunsen'schen Methode behandelt wurde, ergaben nur eine sehr geringe, scheinbare Harnstoffzunahme. Etwas grösser war sie beim Methylhydantoin, doch spricht gegen die Gegenwart grösserer Mengen von Methylhydantoin die Zunahme der Salpetersäurefällung. Was den Nachweis des Methyls in derselben betrifft, so war mein Material durch die verschiedenen Analysen und Bearbeitungen bereits so erschöpft, dass ich nur einige Versuche anstellen konnte. Der salpetersaure Harnstoff wurde in Harnstoff übergeführt und dieser mehrmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt. Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk ergab darin 43.6 pCt. N (erfordert für Harnstoff 46.66). — Eine andere Quantität wurde mit Natronkalk geglüht, das $NH_3$ in HCl aufgefangen, eingedampft, mit Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug gab intensive Isonitrilreaction — der Harn der Normalperiode ebenso behandelt, gab sie nicht. Ich bin damit beschäftigt, die Bildung von Methylharnstoff sicher zu stellen. —

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Mischungen von Harnstoff und Sarkosin, sowie von Harnstoff und Methylhydantoin bei der Liebig'schen Harnstoffbestimmung. Die HH. Baumann u. v. Mering haben für das Sarkosin schon angeführt, dass beim Einfliessen der Quecksilberlösung kein Niederschlag entstehe; dasselbe gilt auch für das Methylhydantoin. Führt man nun aber trotzdem die Titrirung weiter, so tritt die Endreaction weit später ein, als dem Harnstoffgehalt entspricht. Hat man die Mischungen von Harnstoff und Sarkosin resp. Methylhydantoin in gleichen Molekülverhältnissen gemacht, so erscheint der Harnstoffgehalt doppelt so hoch, als er in Wirklichkeit ist (das Acetamid verhält sich nach Schultzen und v. Nencki ganz ähnlich); dem entsprechend erschien der Harnstoffgehalt des Sarkosinharns auch so hoch, als seinem Stickstoffgehalt entsprach. — Fütterungsversuche mit Sarkosin an einem Hahn stimmen mit den von Baumann u. v. Mering angestellten durchaus überein. Die Harnsäure, wenigstens annähernd bestimmt, zeigte keine Abnahme.

Was nun schliesslich die Angaben Schultzen's über die Bildung der Methylhydantoinsäure überhaupt betrifft, so möchte ich mich darüber nicht so bestimmt negirend aussprechen, wie Baumann u. v. Mering es thun. Allerdings glaube ich nicht, dass der Harnstoff nach Fütterung mit Sarkosin verschwinden könne, wie Schultzen angiebt. — Die Erklärung, die Baumann u. v. Mering für diese Angabe als möglich hinstellen, mag wohl richtig sein — ich halte es aber doch für sehr wohl mög-

lich, dass Schultzen in der That grössere Quantitäten von Methylhydantoinsäure oder, was wahrscheinlicher ist, von Methylhydantoin erhalten hat An sich ist die Angabe nicht unwahrscheinlich und wenn das Resultat nicht constant ist, so muss man sich fragen, ob nicht die Möglichkeit individueller Unterschiede vorliegt. Es giebt Hunde, die unterschweflige Säure ausscheiden, solche, die den Körper $C_8H_8N_2O$ von Baumstark[1]), solche die den Körper $C_6H_6N_2O_2$ von Jaffé[2]) im Harn entleeren — warum sollten nicht manche Hunde reichlicher Methylhydantoinsäure bilden, wie andere? Beim Experiment am lebenden Organismus führen wir eine Bedingung ein, die wir nicht vollständig übersehen und die nicht immer dieselbe ist, kann es Wunder nehmen, dass das Resultat ein veränderliches ist?

---

# Correspondenzen.

## 179. A. Henninger, aus Paris, 27. April 1875.

### Akademie, Sitzung vom 12. April.

Die HH. Musculus und de Mermé haben im Harne von Kranken, welche 4—5 Grm. Chloral täglich einnahmen, eine neue chlorhaltige Säure aufgefunden. Der Harn dieser Patienten besitzt eine stark saure Reaction, reducirt alkalische Kupferlösung und lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Zur Isolirung der neuen Säure wird der Harn concentrirt, der Rückstand mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark sauer gemacht und mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgeschüttelt, welche die Säure aufnimmt.

Das Kaliumsalz bildet ein weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver; es besitzt das specifische Rotationsvermögen $[\alpha] = -60^0$. Die freie Säure schiesst in sternförmig gruppirten Krystallen an, welche einige Aehnlichkeit mit den Tyrosinkrystallen besitzen. Bei der Analyse hat sie folgende Zahlen ergeben:

Kohlenstoff = 31.60
Wasserstoff = 4.36
Chlor = 26.70

Wasser löst sie leicht auf, Alkohol ebenfalls, dagegen ist sie in absolutem Aether fast unlöslich. Sie reducirt alkalische Kupferlösung in der Hitze und ist, wie ihr Kaliumsalz, links drehend. Sie besitzt stark saure Eigenschaften und bildet mit den Metallen leicht lösliche krystallinische Salze; sie wird nur durch basisches Bleiacetat ausgefällt.

---

[1]) Diese Ber. VI, S. 883.
[2]) Ebendas. VII, S. 1669.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille veröffentlichen calorimetrische Untersuchungen über die Kohlenstoffverbindungen des Eisens und Mangans; sie greifen das feingepulverte Metall mit Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Wasser nach der Methode von Boussingault an und ermitteln mit Hülfe des Quecksilbercalorimeters von Favre die bei der Reaction entwickelte Wärmemenge. Aus den erhaltenen Zahlenresultaten ergiebt sich:

1) die Kohleneisen bilden sich von den Elementen aus mit Wärmeabsorption.

2) Mangan und Kohlenstoff verbinden sich unter bedeutender Wärmeentbindung; die Verbindung $Mn_3C$ kann in dieser Beziehung den beständigsten Mineralkörpern an die Seite gesetzt werden.

3) Die Verbindungen von Eisen, Mangan und Kohlenstoff sind ebenfalls von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet.

Hr. Béchamp hat seine Studien über den Wein wieder aufgenommen und beschreibt heute zwei neue Stoffe, welche für den Wein charakteristisch sind. Dieselben sind beide rechtsdrehend, aber ihr Drehungsvermögen variirt sehr, je nach der Weinsorte, welche zu ihrer Darstellung verwendet worden.

Der eine Stoff, welcher in Alkohol unlöslich ist, reducirt alkalische Kupferlösung in der Siedehitze, jedoch nicht in jedem Falle; gewisse Weine liefern eine nicht reducirende Substanz. Dieser erste Stoff ist neutral, unschmelzbar und geschmacklos, nach seinem Verhalten ist er sicher nichts Einheitliches.

Der zweite Körper, welcher die Fehling'sche Lösung schon gegen 70° reducirt, ist saurer Natur; er schwärzt sich schon oberhalb 180°.

Die verschiedenen Weine enthalten von jeder der beiden Substanzen ungefähr 1 Grm. per Liter.

Hr. W. Louguinin legt der Akademie thermische Bestimmungen der Zersetzungswärme der Bromide einiger Fettsäuren durch Wasser vor. Die angewendeten Bromide wurden alle mit der grössten Sorgfalt gereinigt und analysirt; ihre Zerlegung durch Wasser ist zu langsam, als dass diese Reaction benutzt werden könnte. Hr. Louguinin hat daher die Bromide durch Kalilauge zersetzt, deren Concentration so gewählt wurde, dass die Reaction im Verlaufe von 5—10 Minuten zu Ende geführt werden konnte. Die erhaltenen Zahlen wurden auf gasförmiges Wasser und gasförmige Bromwasserstoffsäure umgerechnet.

Für die Gleichung:

$$\underset{\text{(flüssig)}}{C_nH_{2n-1}OBr} + \underset{\text{(Gas)}}{H_2O} = \underset{\text{(flüssig)}}{C_nH_{2n}O_2} + \underset{\text{(Gas)}}{HBr}$$

wurden folgende Zahlen gefunden:

| | |
|---|---|
| Bromacetyl . . . . . | + 13.800 Cal. |
| Brombutyryl . . . . . | + 12.840 „ |
| Bromisobutyryl . . . . . | + 13.018 „ |
| Bromvalerianyl . . . . . | + 12.600 „ |
| Bromvalerianyl (aus Baldrian) | + 12.580 „ |

Vergleicht man diese Zahlen mit den Zersetzungswärmen der entsprechenden Chloride, so findet man dass letztere mehr Wärme entwickeln, dass aber die Differenz um so kleiner wird, je mehr man in der Reihe der Säuren emporsteigt; so beträgt die Differenz beispielsweise 3.700 Cal. bei den Essigsäure und nur 0.080 Cal. bei der Valeriansäure aus Baldrian.

Hr. G. Tissandier hat den Kohlensäuregehalt der Luft bei 800 und 1000 Meter Höhe bestimmt und dabei die Zahlen 2.40 und 3.00 auf 10000 Volumtheile Luft gefunden.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass er bei einer Reise im Ballon eine bekannte Menge Luft durch mit kohlensäurefreiem Kali angefüllte Absorptionsapparate streichen liess und nach dem Niedersteigen des Ballons die absorbirte Kohlensäure durch eine Säure austrieb und ihr Volumen ermittelte.

## Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. April.

Hr. Ch. Friedel hat in den Rückständen der Chloralbereitung fünffach gechlortes Acetal $CCl_3 \cdots CH\begin{cases}OC_2H_3Cl_2\\OC_2H_5\end{cases}$ aufgefunden. Dasselbe bildet eine farblose bei 186—189° siedende Flüssigkeit, welche durch Kalilauge nicht verändert wird; erhitzt man es aber mit festem Kali, so verliert es 1 Mol. Salzsäure und liefert das Aethylenderivat $CCl_2 = C\begin{cases}OC_2H_3Cl_2\\OC_2H_5\end{cases}$, eine farblose, bei 153—159° siedende Flüssigkeit.

Schwefelsäure verwandelt das fünffach gechlorte Acetal in Chloral und andere nicht untersuchte Produkte.

Hr. Friedel theilt mit, dass man die Verbindung von Salzsäure und Methyloxyd, welche er in der letzten Sitzung beschrieben hatte, durch directe Vereinigung beider Gase erhalten kann; man hat nur das Gasgemenge in stark abgekühlte Röhren zu leiten. Dieselbe siedet bei — 1° und scheint sich bei der Verflüchtigung vollständig zu zersetzen. Ein Produkt von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden, und die gefundenen Zahlen waren intermediär zwischen

$$C_2H_6O, HCl \text{ und } 3C_2H_6O, 2HCl.$$

Hr. Lemoine hält einen Vortrag über die Dissociation des Jodwasserstoffs, worüber ich schon in meiner letzten Correspondenz berichtet habe.

Hr. Berthelot knüpft hieran an und spricht die Meinung aus, dass die Grenze der Zersetzung des Jodwasserstoffs wohl von der Temperatur und dem Drucke unabhängig sein könne, und dass die geringen, von Hrn. Lemoine beobachteten Schwankungen des Grenzwerthes, die sich nur auf 2—3 pCt. belaufen, durch die Beobachtungsfehler und durch Nebenreactionen bedingt sein könnten. Hr. Berthelot macht in dieser Beziehung hauptsächlich auf die Zersetzung des Natriumsulfates, welches im Glas enthalten ist, durch Jodwasserstoff aufmerksam.

Hr. Schützenberger kommt auf die Säuren, welche bei der Zersetzung des Albumins durch Barythydrat entstehen (siehe diese Ber. VII, 185), zurück und zeigt an, dass er neben Glutaminsäure eine neue Säure $C_5H_7NO_3$, die Glutiminsäure, aufgefunden hat. Letztere unterscheidet sich von der Glutaminsäure durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser; sie krystallisirt in sehr schönen, glänzenden, in Wasser löslichen Prismen, die bei 180° schmelzen. Sie ist einbasisch.

Ihr Correspondent zeigt der Gesellschaft krystallisirtes Glycerin vor, welches er zuerst im luftverdünnten Raume gereinigt[1]) und durch Hineinbringen einer Spur festen Glycerins zur Krystallisation gebracht hatte. Das Festwerden des in Eiswasser abgekühlten Glycerins vollzieht sich mit grosser Langsamkeit, und es sind Stunden erforderlich, um nur einige hundert Gramm zum vollständigen Erstarren zu bringen. Kühlt man unter 0° ab, so scheint sich die Krystallisation noch mehr zu verlangsamern, was seinen Grund darin hat, dass das Glycerin zu dickflüssig wird; bei — 20° fliesst das reine Glycerin kaum mehr.

Der Siedepunkt bei 20 Millim. Druck liegt bei 179° und der Erstarrungspunkt bei + 17°. Die Krystallform wird in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen des Hrn. V. v. Lang rhombisch gefunden; die kleineren Krystalle, welche ausserordentlich schön ausgebildet sind und so lange sie noch in der Mutterlauge sich befinden, einen grossen Glanz und vollkommene Durchsichtigkeit besitzen, sind alle hemiedrisch; es sind Combinationen des Prismas $\infty P$ und des Tetraëders $\frac{P}{2}$.

## Academie, Sitzung vom 19. April.

Hr. Maumené hat einige Bronzen aus Japan analysirt und theilt die Zahlenresultate seiner Analysen mit; die untersuchten Bronzen, deren Ursprung sicher festgestellt ist (sie stammen von Tempeln, öf-

[1]) Die Destillation grösserer Mengen Glycerin im luftverdünnten Raume ist eine sehr unangenehme Operation, das Sieden ist von gewaltigem Stossen begleitet, welches man selbst durch Einführung eines geringen Luftstromes mittelst einer capillaren Röhre kaum verhindern kann.

fentlichen Gebäuden u. s. w. her), enthalten 81—92 pCt. Kupfer, 1—7 pCt. Zinn, 0.1—1.6 pCt. Antimon, 0.6—3.6 pCt. Eisen, 3.5—5.7 pCt. Blei, 2.6—3.7 pCt. Zink und Spuren Mangan, Schwefel, Kieselsäure u. s. w. Die antimonreicheren Sorten besitzen einen violetten Ton, die eisenreichen eine rothe Farbe. Die Dicke der Bronzeschicht beträgt nur 5—12 Mm., selbst bei sehr grossen Gegenständen. Diese eigenthümlichen Legirungen wurden von den Japanesen sehr wahrscheinlich durch Reduction von Erzgemischen erhalten.

Die HHrn. P. Champion und H. Pellet suchen aus den bekannten Aschenanalysen der Zuckerrübe abzuleiten, dass die Summe der Alkalien und alkalischen Erden eines bestimmten Gewichtes Zuckerrübenasche eine constante Menge Schwefelsäure zu ihrer Sättigung erfordert. Sie zeigen ferner, dass das Kalium durch eine äquivalente Menge Natrium in der Asche ersetzt sein kann, und dass Aehnliches für Calcium und Magnesium stattfindet.

Hr. Lecoq de Boisbaudran theilt der Akademie weitere Versuche und Betrachtungen über die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalls mit.

---

## 180. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Monatsbericht der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Januar 1875.

Vogel. Ueber die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Chemismus. S. 82.

### II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 215. Heft 6.)

Tunner, P. Ueber die Verwendung des kieselreichen Roheisens bei dem Bessemerprocesse. S. 507.

Hallauer, O. Hirn's Lufthermometer und dessen Anwendung zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Dämpfe und der Temperatur der Heizgase. S. 511.

Fischer, F. Bericht über die chemischen und mikroskopischen Untersuchungen der zum Zweck einer künftigen Wasserversorgung Hannovers, durch die Versuchsarbeiten bei Ricklingen erschlossenen Wässer. S. 517.

Leipold, J. Ueber Photogalvanographie S. 525.

Schott, O. Chemische Vorgänge beim Schmelzen des Glassatzes. S. 529.

Erdmenger, L. Ueber Veränderungen, welche Portlandcement durch Lagern erleidet. S. 538.

Bestimmung des Berechnungsexponenten von Flüssigkeiten; nach Terquem und Tranin. S. 552.

Büchner, C. Notiz über Schwefelsäurefabrikation. S. 555.

Vorster, F. Ueber die Functionen des Gloverthurmes. S. 558.

Bode, F. Verstärkung von Schwefelsäure im Gloverthurm. S. 559.

Ueber die Patentfarben „Grands Teints" von Croissant und Bretonnière. S. 561.

## III. Comptes rendus.

(No. 14, 15.)

Musculus et de Mermé. Sur un nouveau corps qu'on trouve dans l'urine après l'ingestion d'hydrate de chloral. p. 959.

Troost, L. et Hautefeuille, P. Étude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse. p. 964.

Béchamp, A. Sur les matières optiquement actives, autres que le glucose, qui existent normalement dans le vin et le caractérisent. p. 967.

Bourgoin, E. Sur la préparation de l'éthylène perchloré. p. 971.

Longuinine, W. Étude des quantités de chaleur dégagées dans la décomposition par l'eau des bromures de quelques acides de la série grasse. p. 973.

Tissandier, G. Dosage de l'acide carbonique de l'air, à bord du ballon le Zénith. p. 976.

Maumené, E.-J. Note sur la l'acide dextrogyre du vin. p. 1026.

Béchamp, A. Du rôle des microzymas dans la fermentation acide, alcoolique et acétique des œufs. Réponse à M. Gayton. p. 1027.

Tamin-Despalle. Sur les effets thérapeutiques de l'oxygène. p. 1031.

Lecoq de Boisbaudran, M. Sur l'inégale solubilité des diverses faces d'un même cristal. p. 1007.

Maumené, E.-J. Note sur les bronzes du Japon. p. 1009.

Pagnoul. Sur le rôle exercé par les sels alcalins sur la végétation de la betterave et de la pomme de terre. p. 1010.

Champion, P. et Pellet, H. De l'équivalence des alcalis dans la betterave p. 1014.

## IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(t. XXIII. No. 8.)

Lecoq de Boisbaudran. Dosage électrolytique du cuivre. Réclamation de priorité. p. 840.

Lecoq de Boisbaudran. Facile production de très-basses températures au moyen des petites machines Carré à ammoniaque. p. 841.

Lecoq de Boisbaudran. Nouveau modèle de becs de chauffage en verre. p. 841.

Gerber. Recherches sur le lait. p. 842.

Bourgoin, E. Sur la préparation et le point d'ébullition de l'éthylène perchloré. p. 844.

Fordos. De l'essai des étamages contenant du plomb, procédé d'essai rapide. p. 846.

Henry, L. Sur la constitution des acides du groupe citrique. p. 847.

Nilson. Recherches sur les sélénites. p. 853.

## V. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(5e Jrg. No. 6.)

Dibbits. Over de ontledig van eenige ammonium-zouten door eenige kalium- en natrium-zouten in oplossing.

## VI. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 9—12.)

Hasenclever, K., Zinkverluste beim Rösten der Blende.

Hartmann, H., Reiseskizzen aus den vereinigten Staaten Nordamerikas (Eisenindustrie).

Le Chatellier. Herstellung von mangan- und phosphorreichem Roheisen in Belgien und Erzeugung von Feinkorneisen daraus.

Mattey, M., maschinelle Bohrarbeit zu Ronchamp.

## Desgleichen.

(No. 13—16.)

## Berichtigungen:

No. 5. Seite 303, Zeile 17 v. u. lies: „Feuchtigkeit" statt: „Feutigkeit."
- - 312, - 1 v. u. lies: „Siedep." statt: „Schmelzp."
- - 314, - 9 v. o. lies: „$C_6H_5CCl = N.C_6H_5$" statt: „$C_6H_5CCl = NHC_6H_5$."
- - 314, - 4 v. u. lies: „$R^{I}\langle{}^{NH_2}_{NH}$" statt: „$R^{II}\langle{}^{NH_2}_{NH}$."

No. 7. - 535, - 20 v. u. lies: „viertes Dioxybenzol" statt: „zweites Dioxybenzol."
- - 536, - 14 v. o. lies: „von denen die erstere" statt: „während die erstere."

Jahrgang VII. Seite 1448, Zeile 2 v. o. lies: „triftigen Versuchen" statt: „flüchtigen Versuchen."

---

Nächste Sitzung: Montag, 10. Mai.

## Sitzung vom 10. Mai 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

---

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Dr. Hayduck, Assistent am Org. Laborat. der Gewerbeakademie;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Hans v. d. Planitz, Riedbach, Ob.-Gerabronn, Würtemberg,

E. Hoffmann, Apotheker,
R. Sendtner, stud. chem.,
L. Mutschler, stud. chem.,
} Laborator. für angew. Chemie in Erlangen,

Alfr. John Greenaway, Assistent am Royal College of Chemistry, 147 Upper Street, Islington, London N.,

J. W. Doyer, 29 Lockhorststraat,
J. H. Jennes, 107 Nieuwe Ryn,
} Leiden,

Dr. J. H. van t'Hoff, Haringsvliet, Rotterdam,

H. Behaghel von Adlerskron, Assistent am chem. Lab. in Königsberg,

J. Vital, chem. Laborat. des Polytechnicum in München,

Dr. Othmar Zeidler, Assistent am Laborat. der Universität in Wien,

Heinrich Wald,
Julius Weirich,
} Chemisches Laboratorium des Polytechnicum in Zürich.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Neues Handwörterbuch der Chemie, herausgegeben von H. v. Fehling. Band II, Liefg. 3 (16. Liefg.). Braunschweig 1875. (Vom Herausgeber.)

Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. I. Band. Braunschweig, Vieweg, 1875.

Polytechnisches Notizblatt. No. 8, 9.

Repertorium der Naturwissenschaften. No. 4.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 176, Heft 3.
Archiv der Pharmacie. April.
Deutsche Industriezeitung. No. 18, 19.
Chemisches Centralblatt. No. 17, 18.
Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Februar.
Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 3.
Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1875. Heft 1.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 6.
Zeitschrift für analytische Chemie. 14. Jahrg. Heft 1.
*Moniteur scientifique Quesneville. Mai.*
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 14, 15.
*Revue scientifique.* No. 44, 45.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 9.
*Journal of the Chemical society. April.*
*Gazzetta chimica italiana. Fasc.* 3.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. No. 4.
*The American Chemist.* No. 9.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 216. Heft 1.
*Comptes rendus.* No. 16, 17.

# Mittheilungen.

## 181. Gustav Gerlich: Ueber Isopropyl- und Allylrhodanür.

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

Der Bericht des Hrn. Billeter in der soeben erhaltenen letzten Nummer veranlasst mich, da ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Wiedemann im Sommer vorigen Jahres das Sulfocyanallyl zu wiederholten Malen ebenfalls, aber auf anderem Wege, darstellte, zur kurzen Mittheilung von Versuchen, die ich auf Anregung des Hrn. Salomon unternahm. Wegen noch weiterer Versuche unterblieb die Veröffentlichung bisher. Ausführlicher Bericht wird in den Annalen erscheinen.

Bei der Darstellung einer grösseren Quantität Senföl aus Jodallyl und Rhodankalium war ausser jenem specifisch schwereren noch ein leichteres, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum von eigenthümlichem Geruch erhalten worden. Da das Jodallyl aus Jodphosphor und Glycerin dargestellt war, so konnte die fragliche Flüssigkeit Isopropylrhodanür sein, andererseits durfte wohl der Vermuthung Raum gegeben werden, dass dieselbe der dem Senföl isomere, bisher noch nicht dargestellte Sulfocyansäureallyläther sein möchte, da es ja nicht selten vorkommt, dass sich bei demselben Processe isomere Körper gleichzeitig nebeneinander bilden. Ich prüfte daher die fragliche Flüssigkeit auf ihr chemisches Verhalten und unterwarf sie der Analyse.

Bei wiederholter, fractionirter Destillation ging die Hauptmenge zwischen 152—153° über, das spec. Gewicht fand ich zu 0.989 bei 0° und 0.974 bei 15°. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, zeigte die Flüssigkeit das für Rhodanüre charakteristische Verhalten. Es resultirte ein widerlich knoblauchartig riechender, durch Hitze leicht zersetzbarer Aether, aus dem ein Mercaptan erhalten wurde, welches bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte: 47.51 pCt. C und 10.69 pCt. H (Isopropylmercaptan fordert 47.36 pCt. C und 10.52 pCt. H). Ferner wurde die fragliche Flüssigkeit in alkoholischer Lösung der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs, mittelst Zink und Salzsäure unterworfen. Es entstand Blausäure und Mercaptan. Die Analyse ergab:

| Isopropylrhodanür. Berechnet. | | I. Gefunden. | II. | Allylrhodanür. Berechnet. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_4$ | 47.52 | 47.77 | 47.43 | $C_4$ | 48.48 |
| $H_7$ | 6.93 | 7.19 | 7.11 | $H_5$ | 5.05 |
| S | 31.68 | — | — | S | 32.32 |
| N | 13.86 | — | — | N | 14.14 |

Eine Vergleichung der Zahlen lässt erkennen, dass Isopropylrhodanür vorlag.

Es schien sich nun wohl der Mühe zu verlohnen, genauere Versuche vorzunehmen, ob bei dieser oder jener Darstellungsmethode des Senföls nicht doch etwa beide isomere Verbindungen neben einander entstehen möchten. Nach der bewährten Methode von Tollens und Henninger stellte ich Allylalkohol und daraus Jod- und Bromallyl dar, um die Beimengung einer Isopropylverbindung von vornherein auszuschliessen. Einer der vorläufigen Versuche bestärkte mich in der ausgesprochenen Vermuthung. Zu einer kalten alkoholischen Lösung von Rhodankalium setzte ich Bromallyl. Nach einiger Zeit trübte sich die klare Mischung und nach längerem Stehen hatte sich eine beträchtliche Quantität Bromkalium ausgeschieden. Jodallyl verhielt sich analog.

Dabei hatte die Flüssigkeit den Geruch des Bromallyls verloren und einen anderen, eigenthümlichen angenommen, der mit dem stechenden Senfölgeruch keine Aehnlichkeit hatte. Versetzte ich jedoch eine kochende Lösung von Rhodankalium mit Brom- oder Jodallyl, so trat sofort Senfölgeruch auf. Wie ich zu operiren hatte, konnte hiernach nicht mehr zweifelhaft sein.

Bei der ersten Darstellung in grösserer Quantität vermischte ich die alkoholische Lösung, als sich kein Bromkalium mehr abschied, mit Wasser, setzte Kochsalz hinzu, schüttelte mit Aether aus und dachte eine Rectification und Siedepunktsbestimmung vorzunehmen. Dies gelang jedoch nicht im erwünschten Sinne; das Thermometer

stieg nach dem Abdestilliren des Aethers schnell auf 161°, sank dann aber wieder während des Abdestillirens, gleichzeitig machte sich stechender Senfölgeruch bemerkbar. Am zweckmässigsten stellt man, nach meiner Erfahrung, das Rhodanallyl aus Bromallyl und Rhodanammonium bei einer Temperatur von 0° dar. Die Abscheidung bewirkt man nach dem Abfiltriren des Bromkaliums durch Zusatz von eiskaltem Wasser. Die Isolirung lässt sich leicht mittelst eines vorher genässten Filters und durch Abheben mit der Pipette, Trocknen und Decantiren oder Filtriren bewerkstelligen. Im Sommer muss die Aufbewahrung, wenn das Präparat vollständig senfölfrei bleiben soll, im Eiskeller geschehen, der Winter ist für die Darstellung geeigneter. Die Analyse ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_4$ | 48.48 | 48.25 |
| $H_5$ | 5.05 | 5.13 |
| N | 14.14 | 14.43 |
| S | 32.32 | 32.20. |

Wenn bei der Erfahrung, dass Wärme den neuen Körper in Senföl umwandelt, zur Prüfung des chemischen Verhaltens Reactionen, die höhere Temperatur erfordern, nicht zur Anwendung kommen konnten, so war vorauszuahnen, dass bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den neuen Körper, etwa entstehende, erhebliche chemische Reactionswärme ebenfalls eine partielle oder völlige Umwandlung in Senföl und damit das Auftreten der Zersetzungsprodukte des letzteren veranlassen werde. Der Versuch bestätigte die Vermuthung, es traten die für Rhodanüre und Senföle charakteristischen Zersetzungsprodukte gleichzeitig auf. Dagegen gelang es mir die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff bei niederer Temperatur mit Erfolg in Anwendung zu bringen. Die Blausäure liess sich in der Entwicklungsflüssigkeit und der vorgelegten Kalilauge mittelst der Berlinerblaureaction nachweisen. Das Mercaptan wurde (mittelst alkoholischer Quecksilberchloridlösung) durch Darstellung der in weissen, glänzenden Schüppchen krystallisirenden Verbindung

$$(C_3 H_5 S)_2 Hg, HgCl_2$$

und deren Analyse constatirt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| S | 10.38 | 10.35 |
| Hg | 64.82 | 65.05. |

Der nicht genau bestimmbare Siedepunkt liegt bei 161°. Erhitzt man am Rückflusskühler, so sinkt die Temperatur allmählich bei immer intensiver hervortretendem Senfölgeruch, bis nach einigen Stunden der Siedepunkt von 148—149° die Vollendung der Umwandlung anzeigt, und ein weiteres Sinken nicht mehr stattfindet.

Das specifische Gewicht des Rhodanallyls fand ich zu 1.071 bei 0° und 1.056 bei 15°.

In einer stark ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat bringt reines Rhodanallyl keinen Niederschlag hervor, erst nach einiger Zeit zeigt eine Opalescenz den Beginn einer Wechselzersetzung an. Senföl dagegen giebt einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung giebt mit Rhodanallyl erst nach einiger Zeit eine graue, Senföl sofort eine weisse Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zeigt den beiden isomeren Verbindungen gegenüber analoges Verhalten mit dem Unterschiede, dass der graue Niederschlag durch Rhodanallyl jedoch erst nach einiger Zeit entsteht.

Erwärmt man Rhodanallyl mit alkoholischer Kalilauge, so giebt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid.

Starke Ammoniaklösung wirkt auf Rhodanallyl nicht ein. Das abweichende Verhalten des Senföls ist hinlänglich bekannt.

Leipzig, 28. April 1875.

---

## 182. L. Pfaundler: Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Hübner und H. Wiesinger: „Ueber die Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren Säure."

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der citirten Abhandlung beweisen die genannten Autoren durch sorgfältig ausgeführte Versuche, dass eine „schwache" Säure im Stande sei, eine „stärkere" aus einer Verbindung theilweise auszutreiben, ohne dass dabei ein fester Körper abgeschieden oder im Gas entwickelt wird, ferner, dass die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der schwächeren abhängig sei. Indem ich den Resultaten meine volle Zustimmung gebe, kann ich nicht umhin zu bemerken, dass ich diese Frage längst für entschieden und auch für vollkommen aufgeklärt halte. Ich verweise dieabezüglich auf meine Abhandlungen: „Beiträge zur chem. Statik" 1867, Poggendorf's Annalen Bd. CXXXI, S. 55, dann: „Der Kampf ums Dasein unter den Molekülen, ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik", September 1873, Poggendorff's Annalen, Jubelband S. 182. Eine nähere Ausführung des dort ausführlich verhandelten Themas ist hier nicht thunlich. Ich bemerke nur noch, dass die von mir gegebene Erklärung des Vorganges nicht verlangt, dass jedesmal jede schwache Säure die stärkere theilweise austreiben müsse, dass also, wie die oben genann-

ten Autoren Bertholletes Ansicht definiren, „unter allen Umständen alle denkbaren Verbindungen der Bestandtheile“ entstehen, sondern, dass nach meiner Theorie auch als Grenzfall die Unzersetzlichkeit vorkommen kann, wenn nämlich die herrschende Temperatur unter der Minimalumsetzungstemperatur liegt.

Auf einen Punkt muss ich noch speciell aufmerksam machen. Angenommen die Einwirkung der schwächern Säure auf das Salz der stärkeren habe in der wässerigen Lösung stattgefunden. Würde nun durch ein anderes Lösungsmittel nur die ausgeschiedene stärkere Säure weggenommen, so müsste nach meiner Theorie die Zersetzung weiter gehen. Umgekehrt, würde nur die überschüssig gebliebene schwächere Säure weggenommen, so musste die Reaction rückwärts gehen. Das Eine oder das Andere kann nun auch dann eintreten, wenn das Lösungsmittel zwar von beiden Säuren aufnimmt, jedoch nicht gerade in solchem Verhältnisse, dass sich die nach dem jedesmaligen Ausschütteln rückbleibenden Säuremengen in ihrer Reaction das Gleichgewicht halten. Es wäre ein besonderer Zufall, wenn man letzteres Verhältniss gerade treffen würde. Es kommen dabei die relativen Löslichkeiten der beiden Säuren in beiden Lösungsmitteln (Wasser und Chloroform oder Benzol) ins Spiel. Daraus folgt, dass man nicht erwarten darf, dass die nach dieser Methode gefundenen Zahlenverhältnisse mit denjenigen übereinstimmen, welche die Vorgänge in der wässrigen Lösung darstellen. Ja es kann das gefundene Verhältniss schon dadurch ein wenig verschieden ausfallen, dass man einmal mit kleinen, mehrfach wiederholten Quantitäten, ein andermal gleich anfangs mit grossen Quantitäten des Lösungsmittels ausschüttelt.

Gesetzt, z. B. man nehme gleich so grosse Quantitäten des letzteren, dass beide freie Säuren bis auf verschwindende Mengen aus der wässrigen Lösung entfernt werden, so haben beide wenig Gelegenheit mehr, auf das Salz einzuwirken.

Ein andermal werde so wenig des Lösungsmittels angewendet, dass die eine Säure fast ganz, die andere schwerer lösliche nur zur Hälfte gelöst wird, so wirkt nun der zurückbleibende Theil partiell zersetzend auf das Salz und eine neue Quantität des Lösungsmittels kann dann von beiden Säuren erhebliche, neue Mengen aufnehmen. Der Salzrückstand wird dann reicher an der schwer löslichen Säure sein, als beim erstgedachten Versuche.

Auf diesen Sachverhalt glaubte ich aufmerksam machen zu müssen. Es geht daraus hervor, dass die Herren Verfasser auf dem richtigen Wege sind, wenn sie den Einfluss des Lösungsmittels berücksichtigen, und dass ihre diesbezüglichen Messungen grosses Interesse verdienen. Ich zweifle nicht, dass sie neue Belege bringen werden für die Wichtigkeit meiner in den citirten Abhandlungen entwickelten Erklärungs-

weise, für welche ich den Namen „Theorie der Konkurrenz der Moleküle“ vorgeschlagen habe.

Innsbruck, 30. April 1875.

## 183. L. F. Nilson: Zur Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle.

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

Bei der Ungleichheit, welche, die wahre Valenz der seltenen Erdmetalle betreffend, noch herrscht, scheint mir jeder Beitrag, welcher zur Aufklärung dieser Frage mitwirken kann, von besonderem Interesse zu sein. Deshalb will ich hier über die Selenite dieser Metalle kurz berichten, da man aus deren Bildung und Zusammensetzung, in Vergleich mit analogen Salzen anderer Metalle von genau gekannter Valenz, wichtige Schlüsse hinsichtlich der Atomigkeit der genannten Grundstoffe ziehen kann. (Ich verweise in Bezug auf Einzelheiten der Untersuchung auf meine ausführliche Abhandlung[1]).

### *A.* Beryllium.

Zahlreicher Untersuchungen ungeachtet, ist es noch ziemlich unentschieden, ob der Beryllerde die Formel $BeO$ oder $Be^2O^3$ zukommt. Für die erstere Formel sprechen unter anderm ihre selenigsauren Salze, von denen hier folgende zu erwähnen sind:

*a)* $\frac{2}{3}$-Selenit: $Be^5 . O^7 . 2SeO + 10H^2O$
*b)* neutral. Selenit: $Be . O^2 . SeO + 2H^2O$
*c)* Diselenit: $Be . O^2 . SeO + H^2O^2 . SeO$
*d)* Triselenit: $Be . O^2 . SeO + 2H^2 . O^2 . SeO$.

Es wurde erhalten *a)* durch Fällung einer verdünnten Lösung Berylliumsulfats mit neutralem Natriumselenit in grossem Ueberschuss, *b)* durch Digeriren des basischen Salzes bei ungefähr 60° bis fast zur Trockne mit einer zur Bildung neutralen und *d)* vierfach sauren Salzes genau ausreichende Quantität seleniger Säure, und *c)* mit einer zur Bildung von Diselenit nöthige Säuremenge bei gewöhnlicher Temperatur.

Was nun das basische Salz zuerst anbetrifft, so zeigt unter den divalenten Metallen nur Quecksilber als $Hg^2$ ein analoges Verhältniss, indem bei Mischung neutraler Salzlösungen basische Salze, z. B. $\frac{2}{3}$-Selenit. $Hg^6 . O^5 . 2SeO + 5H^2O$ fällt; alle übrigen Metalle der Magnesiumgruppe liefern unter denselben Umständen neutrale Salze,

[1]) Researches on the salts of selenious acid in Nova Acta reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. III (1875); im Auszug Bull. Soc. chim. T. XXIII, p. 260, 353 u. s. w.

welche meistens 2 Mol. Krystallwasser enthalten, ganz wie der es Fall ist mit dem erwähnten Berylliumselenit. Man hat also die Salzreihe:

$$Be\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O$$
$$Zn\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O$$
$$Ni\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O$$
$$Co\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O$$
$$Cu\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O$$
$$Mn\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O.$$

Unter den erhaltenen Diseleniten der zweiwerthigen Metalle

$$Mg\,.\,O^2\,.\,SeO + H^2\,.\,O^2\,.\,SeO + 3H^2O$$
$$Ni\,.\,O^2\,.\,SeO + H^2\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2O$$
$$Cu\,.\,O^2\,.\,SeO + H^2\,.\,O^2\,.\,SeO$$
$$Co\,.\,O^2\,.\,SeO + SeO^2$$
$$Cd\,.\,O^2\,.\,SeO + SeO^2$$
$$Mn\,.\,O^2\,.\,SeO + SeO^2$$

sind die zweiten ersten, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt sind, wasserhaltig, die drei letzten bei ungefähr 60° erhaltenen dagegen Anhydrosalze und stimmen also, ausser dem in gelinder Hitze gebildeten Kupfersalz, wenn man auf den Wasserhalt Rücksicht nimmt, mit dem oben angeführten Berylliumdiselenit nicht vollkommen überein.

Bei weitem grösseres Interesse bietet das Berylliumtriselenit dar, weil es seiner eigenthümlichen Bildungs- und Zusammensetzungsart nach mit den entsprechenden Salzen der divalenten Elemente Magnesium und Kobalt analog ist. Dampft man nämlich bei 60° Lösungen langsam ab, welche genau 1 Mol. des Metalloxyds und 4 Mol. seleniger Säure enthalten, so bekommt man nicht, wie zu erwarten wäre, Tetraselenite, sondern Triselenite in wohlausgebildeten, mikroskopischen Krystallen von der Zusammensetzung:

$$Mg\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2\,.\,O^2\,.\,SeO$$
$$Be\,.\,O^2\,.\,SeO + 2H^2\,.\,O^2\,.\,SeO$$
$$Co\,.\,O^2\,.\,SeO + H^2\,.\,O^2\,.\,SeO + SeO^2;$$

$\frac{1}{4}$ der Säure bleibt in der Lösung und kann, da die Krystalle sehr schwer löslich sind, mit Wasser extrahirt werden. Da diese Triselenite die einzigen dieses Sättigungsstadiums sind, so ist ein solches Ausnahmeverhalten der drei Metalle zur selenigen Säure nur um so mehr auffallend und bedeutungsvoll. Von den übrigen Metallen der fraglichen Gruppe gaben nämlich unter denselben Umständen Kupfer, Cadmium und Mangan nur Diselenite, Zink und Nickel dagegen vierfach saure Salze.

Das hier erörterte Verhalten der Beryllerde zur selenigen Säure und die nahe Uebereinstimmung ihrer Selenite mit Metallsalzen aus der Magnesiumgruppe kann — in Vergleich mit der unten gegebenen Uebersicht der Selenite solcher Metalle, die mit Sauerstoff Sesquioxyde bilden und die keine sauere Salze als Diselenite mit seleniger Säure

liefern — nur zur Bestätigung der jetzt herrschenden Ansicht über die Zusammensetzung der Beryllerde und die Valenz des Berylliums dienen.

### *B.* Gadolinit- und Ceritmetalle.

Wie bekannt, hat man bisher allgemein angenommen, es seien die Gadolinit- und Ceriterden unter die Monoxyde zu rechnen. Auf Grund der von ihm nachgewiesenen periodischen Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente von der Grösse ihrer Atomgewichte schlug doch Mendelejeff[1]) vor kurzem vor, die Atomgewichte von Cer, Didym, Yttrium, Erbium mit $\frac{3}{2}$ zu multipliciren; dadurch bekommen die niedrigen Oxydationsstufen des Cers und Didyms und die einzigen Oxyde des Yttriums und Erbiums die Formel $R^2O^3$, die höheren der beiden vorigen $RO^2$. Zur Bestätigung dieser Annahme führte er eine Bestimmung der specifischen Wärme (0.05) des Cermetalls aus, welche mit dem neuen Atomgewicht (138) übereinstimmt. Da aber das Metall auf seine Reinheit nicht geprüft war, so ist die erhaltene Zahl rein illusorisch und er betrachtet sie selbst nur als eine vorläufig bestimmte. Was wieder Lanthan betrifft, so glaubt er annehmen zu dürfen, dass seine Erde nach der Formel $LaO^2$ zusammengesetzt ist.

Später haben Cleve[2]) und Jolin[3]) die Chemie der fraglichen Metalle einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Als Resultat derselben geht hervor, dass die Protoxyde sämmtlicher der genannten Elemente nach der Formel $R^2O^3$ zusammengesetzt sind, wodurch also die Ansicht Mendelejeff's, ausser was Lanthan betrifft, bestätigt wurde. Es scheint, als ob er es unentschieden gelassen, ob die Metalle als drei- oder sechswerthig — $\overset{III}{R}$ oder $\overset{VI}{R^2}$ — zu betrachten wären; Cleve aber hat sich auf Grund der Zusammensetzung mehrerer Verbindungen derselben für die Dreiwerthigkeit ausgesprochen und findet nur wenige auf Hexavalenz deutende Data[4]), wie z. B. die Zusammensetzung des Didymchloraurats, Lanthan- und Ceracetats, Natriumdidymcarbonats und einzelner Kaliumsulfatdoppelsalze.

Um auf die Frage über die Valenz der fraglichen Grundstoffe auf Grund der Zusammensetzung verschiedener Selenite unten näher eingehen zu können, führe ich nun eine Uebersicht dieser Selenite an; sie sind darin mit den unter ganz ähnlichen Umständen gebildeten analogen Salzen von Aluminium, Eisen, Chrom und Indium zusammengestellt.

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. VIII, S. 184—196 (1871).

[2]) Bidrag till jordartmetallernas Kemi in Bihang tiu Svenska Vetenskaps akademiens handl.

[3]) Om Cerium och dess Foreningar, ebendaselbst Bd. 2 (1874) und im Auszug Bull. Soc. chim. T, XXI, p. 115, 196, 246, 344, 538.

[4]) Cleve, A. O. S. 92.

Es wurde erhalten:

1. Aus verdünnter Lösung neutralen Salzes und neutralem Natriumselenit:

a) $\frac{4}{3}$-Selenite: $Al^3 . O^{21} . 9SeO + 36H^2O$
$Cr^3 . O^{21} . 9SeO + 64H^2O$
$In^3 . O^{21} . 9SeO + 25H^2O$,
b) $\frac{5}{3}$-Selenit: $Ce^4 . O^{11} . 5SeO + 30H^2O$,
c) $\frac{8}{3}$-Selenite: $Fe^6 . O^{17} . 8SeO + 28H^2O$
$La^6 . O^{17} . 8SeO + 28H^2O$
$Di^6 . O^{17} . 8SeO + 28H^2O$,
d) neutr. Selenite: $Y^2 . O^6 . 3SeO + 12H^2O$
$Er^2 . O^6 . 3SeO + 9H^2O$.

2. Aus basischem Salze mit einer zur Bildung neutralen Salzes genau ausreichenden Säuremenge:

neutr. Selenite: $Al^2 . O^6 . 3SeO + 7H^2O$
$Fe^2 . O^6 . 3SeO + 7H^2O$
$Cr^2 . O^6 . 3SeO + 15H^2O$
$Ce^2 . O^6 . 3SeO + 12H^2O$
$In^2 . O^6 . 3SeO + 6H^2O$.

3. Aus basischem oder neutralem Salze mit einer zur Bildung von Diselenit ausreichenden Säuremenge:

$\frac{4}{3}$-Selenite: $Fe^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO + 7H^2O$
$Cr^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO + 12H^2O$
$Y^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO + 3H^2O$
$Er^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO + 3H^2O$
$Ce^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO + 5H^2O$
$Di^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO + 8H^2O$.

4. Aus basischem Salze mit einer zur Bildung von a) Diselenit und b) Tetraselenit genau ausreichenden Säuremenge:

$\frac{4}{3}$-Selenite: a) $2[Al^2 . O^6 . 3SeO] + 3H^2 . O^2 . SeO + 9H^2O$
$2[In^2 . O^6 . 3SeO] + 3H^2 . O^2 . SeO + 12H^2O$
b) $2[Di^2 . O^6 . 3SeO] + 3H^2 . O^2 . SeO + 18H^2O$.

5. Aus basischem Salze mit der zur Bildung von Tetraselenit genau ausreichenden Säuremenge:

a) $\frac{5}{3}$-Selenite: $Cr^2 . O^6 . 3SeO + 2H^2 . O^2 . SeO + 7H^2O$
$La^2 . O^6 . 3SeO + 2H^2 . O^2 . SeO + 4H^2O$
b) Diselenite: $Al^2 . O^6 . 3SeO + 3H^2 . O^2 . SeO + 2H^2O$
$Ce^2 . O^6 . 3SeO + 3H^2 . O^2 . SeO + 2H^2O$
$La^2 . O^6 . 3SeO + 3H^2 . O^2 . SeO + 4H^2O$
$In^2 . O^6 . 3SeO + 3H^2 . O^2 . SeO + 4H^2O$.

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, ist die Uebereinstimmung in den verschiedenen Gruppen sehr auffallend. Die Dar-

stellung der analogen Verbindungen fand auch unter vollkommen denselben Umständen statt.

Die Ytter- und Erbinerde sind augenscheinlich mit den stärksten basischen Eigenschaften begab bein Vermischen neutraler Salzlösungen fallen sie nämlich als neutrale Verbindungen nieder 1. *d*), die übrigen dagegen basisch. Unter den basischen Salzen sind hauptsächlich 1. *c*) von Interesse, dadurch zeigen nämlich Lanthan und Didym eine auffallende Analogie mit dem sechswerthigen Eisen; die Analogie zwischen Indium, Aluminium und Chrom in 1. *a*) ist auch sehr bemerkenswerth und nur Cer steht in seinem basischen Selenit 1. *b*) einzeln da.

Die sauren Salze der fraglichen Elemente betreffend, ist es zuerst bemerkenswerth, das keines derselben ein saureres Salz als Diselenit bilden kann, was schon oben bei Beryllium erwähnt ist; einige sind nicht einmal im Stande, sich mit einem Ueberschusse der Säure zu zweifach saurem Salze zu verbinden. Dies ist der Fall mit Yttrium, Erbium und Didym; die beiden vorigen gaben nämlich höchstens $\frac{4}{3}$-Selenite (3) und stimmen darin mit Eisen überein; Didym scheint kein saureres Salz als Sesquiselenit 4. *b*) bilden zu können, ein Sättigungsstadium, worin es sich an Aluminium und Indium anreiht. Ausser Yttrium und Erbium geben auch Cer und Didym die für die seltenen Erden besonders charakteristischen $\frac{4}{3}$-Selenite und ausser Eisen befindet sich auch Chrom als ein Glied dieser bemerkenswerthen Salzreihe, worin von den selteneren Elementen nur Lanthan fehlt, welches dagegen in einem so ungewöhnlichen Salze wie 5. *a*) dem Chrom und in 5. *b*) dem Cer, Aluminium und Indium sich zur Seite stellt.

Zufolge einer Uebereinstimmung, welche die unter ganz denselben Umständen gebildeten Verbindungen untereinander zeigen und die man sich nicht grösser wünschen kann, glaube ich annehmen zu dürfen, dass die darin enthaltenen Grundstoffe dieselbe Quantivalenz haben Sind also Aluminium, Eisen, Chrom, Indium unstreitig vierwerthig mit sechswerthigen Doppelatomen, so müssen auch Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym denselben Atomwerth besitzen.

Es bleibt mir noch übrig, zu erwähnen, dass Cadmium eine eigenthümliche Stellung als Mittelglied zwischen den zweiatomigen und den soeben angeführten Metallen einnimmt. Schon längst ist es bekannt dass sein Sulfat mit den Sulfaten der seltenen Erden in Zusammensetzung und Krystallform correspondirt. Als zweiwerthiges Element zeigt es in seinen Seleniten eine bemerkenswerthe Anomalie; das neutrale Salz löst sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in seleniger Säure, aber in wenigen Augenblicken fällt aus dieser Lösung das $\frac{4}{3}$-Selenit: $3Cd.O^2.SeO + H^2O^2.SeO$ nieder und wird dies mit 2 Mol. Säure langsam abgedampft, erhält man das Sesquiselenit: $2Cd.O^2.SeO + H^2O^2SeO + H^2O$, zwei Verbindungen, welche

mit den oben 3) und 4) angeführten der Metalle $\overset{VI}{R^2}$ analog sind und unter den übrigen zweiwerthigen Metallen ihr Gegenstück vermissen lassen. Dadurch bildet also Cadmium ein merkwürdiges Uebergangsglied zwischen den zwei- und sechsatomigen Metallen $\overset{II}{R}$ und $\overset{VI}{R^2}$.

Ich habe auch zwei Selenite von Wismuth und Antimon erhalten, durch welche eine bestimmte Analogie dieser dreiwerthigen Metalle mit den genannten sechswerthigen hervorgehen. Diese Salze:

$$Bi^2 . O^6 . 3SeO + H^2 . O^2 . SeO$$
$$Sb^2 . O^6 . 3SeO + SeO^5$$

werden bei Ueberschuss der Säure stets gebildet und sind also die einzigen sauren Selenite dieser Säure.

### C. Thorium.

Unter den seltenen Erdmetallen zeigt Thorium keine Uebereinstimmung mit den übrigen, nicht einmal mit Zinn oder Zirconium, sondern steht einzeln und allein da in seinen Seleniten, wie in mehreren anderen Fällen [1]). Schreibt man die Formel der Erde $ThO^2$, so sind die Selenite nämlich:

*a*) neutr. Selenit: $Th.O^4.2SeO + 8H^2O$
*b*) $\frac{1}{4}$-Selenit: $2(Th.O^4.2SeO) + 3H^2.O^2.SeO + 13H^2O$
*c*) $\frac{1}{3}$-Selenit: $Th.O^4.2SeO + 3H^2.O^2.SeO + 5H^2O$.

Das Salz *a*) fällt bei Vermischung neutraler Salzlösungen nieder und die Erde ist folglich eine sehr kräftige Base. Die Verbindungen *c*) und *d*) von ganz eigenthümlicher Zusammensetzungsart sind aus *a*) durch Digeriren in gelinder Hitze mit 2 und 6 Mol. seleniger Säure dargestellt. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass diese Thoriumsalze untereinander das Verhältniss zeigen, dass *b*) genau = *a*) + *c*).

---

Um die hier besprochene Frage über die Valenz der seltenen Erdmetalle zur endgültigen Entscheidung bringen zu können, ist es noch übrig, die specifische Wärme der Grundstoffe und wenn möglich auch die Molekulargewichte einiger flüchtiger Verbindungen derselben zu bestimmen. In Gemeinschaft mit Hrn. Otto Pettersson habe ich diese Arbeit mit der Darstellung chemisch reiner Erden in Quantitäten von 100—200 Gr. von jeder angefangen und da die Reindarstellung desselben binnen Kurzem vollendet ist, so hoffen wir im nächsten Semester die Reduction der Metalle und dann die fraglichen Bestimmungen ausführen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium 1. Mai 1875.

---

[1]) Cleve A O. 26.

## 184. V. Hemilian: Ueber das Vorkommen von Aethylalkohol im rohen Holzgeiste.

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

Gelegentlich einer Arbeit über Methyläthylketon versuchte ich es, diesen Körper aus den bei der Darstellung des reinen Acetons sich sammelnden, höher siedenden Fractionen abzuscheiden.

Nach anhaltender fractionirter Destillation eines von C. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen und zwischen 70—80° siedenden Produktes, unter Anwendung des Apparates von Glinsky (14mal), wurde aus demselben eine sehr bedeutende Menge einer unter 70° siedenden, hauptsächlich aus Aceton bestehenden Flüssigkeit abgeschieden, ausserdem aber circa 400 Grm. einer zwischen 78 und 80° constant siedenden Flüssigkeit. Die über 85° übergehenden Fractionen bildeten nur eine geringe Menge und bestanden aus einer in Wasser unlöslichen, sehr scharf riechenden Flüssigkeit, welche zwischen 85—150° destillirte, ohne dabei Neigung zu einem constanten Siedepunkte zu zeigen.

Bei der näheren Untersuchung der bei 78—80° siedenden Hauptfraction konnte aus derselben auf keine Weise Methyläthylketon abgeschieden werden, es erwies sich vielmehr, dass dieselbe wesentlich aus Aethylalkohol bestand, welcher einer geringen Beimengung eines höher siedenden, in Wasser unlöslichen Oeles wegen einen eigenthümlichen, an Aceton erinnernden Geruch besass.

Zu der ausgesprochenen Behauptung berechtigt mich folgendes Verhalten der bei 78—80° siedenden Fraction.

Dieselbe mischte sich in allen Verhältnissen mit Wasser, wobei nur eine schwache, opalisirende Trübung eintrat. Sie gab mit Natriumbisulfit keine Verbindung, löste dagegen unter starker Erwärmung Chlorcalcium und bildete dabei eine zähflüssige Masse, welche bei Anwendung einer genügenden Quantität $CaCl^2$ beim Erkalten krystallinisch erstarrte.

Bei einer Verbrennung mit CuO wurden auf die Formel $C^2H^6O$ stimmende Zahlen erhalten:

| | Gefunden. | Berechnet für $C^2H^6O$. |
|---|---|---|
| C | 52.57 | 52.17 |
| H | 12.81 | 13.04. |

Beim Behandeln mit Chlorbenzoyl wurde eine reichliche Menge des charakteristischen Aethylbenzoates erhalten. Beim vorsichtigen Hinzutröpfeln zu $P^2O^5$ entstand eine bedeutende Menge eines brennbaren Gases, welches, durch Br absorbirt, ein der ganzen Menge nach bei 129—131° siedendes Bromür lieferte. Die Analyse des letzteren gab der Formel $C^2H^4Br^2$ entsprechende Zahlen:

| | Gefunden. | Berechnet für $C^2 H^4 Br^2$. |
|---|---|---|
| C | 12.82 | 12.76 |
| H | 2.27 | 2.12 |
| Br | 84.85 | 85.21. |

Endlich wurde eine gewogene Menge der bei 78—80° siedenden Fraction in Jodäthyl übergeführt. Hierbei lieferten 20 Grm. der Flüssigkeit mit 4 Grm. rothen Phosphor und 40 Grm. Jod 39 Grm. reinen, getrockneten Jodäthyls (Siedep. 71—73°).

Um das unerwartete Auffinden von Aethylalkohol aufzuklären, wandte sich Hr. Prof. Beilstein, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, mit der Anfrage über den Ursprung des übersandten Produktes an die Fabrik C. F. Kahlbaum und erhielt von Hrn. Kraemer die Antwort, dass das von mir untersuchte Präparat, so wie überhaupt alles käufliche Aceton aus dem rohen Holzgeiste durch Destillation abgeschieden wird und nicht mehr aus essigsaurem Calcium.

Die Menge des von mir im rohen Holzgeist aufgefundenen Weingeistes ist eine so erhebliche — mein Rohmaterial bestand reichlich zu ¼ daraus —, dass es sehr zu verwundern ist, wie dieses Vorkommen bis jetzt übersehen wurde.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

## 185. von Mering und Musculus: Ueber einen neuen Körper im Chloralharn.

(Vorgetragen von Hrn. v. Mering.)

Es giebt wohl kein Arzneimittel, welches in den letzten Jahren in so enormer Masse consumirt und über dessen Wirkungsweise so viele Controversen bestehen, als dies beim Chloralhydrat der Fall ist. Nach O. Liebreich[1]) spaltet sich das Chloralhydrat durch die Alkalien des Blutes in Chloroform und Ameisensäure und verdankt es ersterem Spaltungsprodukte seine schlafmachende Wirkung. Ihm schlossen sich Personne, Richardson und Andere an. Liebreich führt an, dass bei grossen Dosen Chloral Chloroform in der Exspirationsluft enthalten und im Harne die Chloride durch Verbrennung des nicht exhalirten Chloroform vermehrt seien. Personne und Richardson wollen die Spaltungsprodukte direct im Blute nachgewiesen haben. Die entgegengesetzte Ansicht, dass im Organismus kein Uebergang des Chlorals in Chloroform stattfinde, wird von Demarquay, Dieulafoy, Kristaber und anderen Forschern ver-

[1]) O. Liebreich, das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum und Anaesthesticum. Berlin 1871.

treten. Hammarsten[1]) und Rajewsky[2]) haben das Blut und die Exspirationsluft chloralisirter Thiere vergeblich auf Chloroform untersucht. Külz[3]) behauptet, dass Chloroform im Harne erscheine. Bouchut[4]) will Chloral im Urin gefunden haben, aber nur durch die höchst trügerische Reduction von Kupferoxyd. Hammarsten konnte weder Chloral noch Chloroform im Harne nachweisen. Personne[5]) schreibt die Reduction dem ameisensauren Natron zu. Feltz und Ritter[6]) wollen den Nachweis von Zucker im Urin chloralisirter Hunde durch Reduction und Gährungsprobe geliefert haben. Frl. Tomascewicz[7]), welche im physiologischen Laboratorium in Zürich arbeitete, hat vermittelst der höchst empfindlichen Hofmann'schen Isocyanphenylreaction im Harn Chloral aber kein Chloroform nachgewiesen. Diese widersprechenden Ansichten veranlassten uns, das Schicksal des Chloralhydrats im Organismus zu verfolgen. Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es uns gelungen, im Harn nach Chloralgenuss einen Körper zu finden, der die so vielfach ventilirte Frage, ob das Chloral seine Wirkung im Organismus einer Spaltung in Chloroform und Ameisensäure verdankt, in einfacher Weise endgültig entscheidet.

Nachdem wir die Exspirationsluft chloralisirter Thiere mit negativem Erfolge auf Chloroform geprüft hatten, untersuchten wir den Urin von Individuen, welche längere Zeit hindurch Abends 5—6 Gr. Chloralhydrat erhalten hatten. Der Harn, dessen Menge nicht vermehrt schien, zeigte stark saure Reaction und reducirte alkalische Kupferlösung. Der Harnstoff und die Harnsäure schienen nicht vermindert. Der Nachweis von Chloroform oder Ameisensäure im Harn gelang uns nicht, dagegen konnten wir geringe Mengen von Chloralhydrat vermittelst der Hofmann'schen Isocyanphenylreaction nachweisen. Zucker konnten wir im Urin nicht auffinden, denn wiederholte Gährungsversuche fielen negativ aus. Hierauf prüften wir den Harn im Soleil-Dubosq'schen Saccharimeter und beobachteten eine deutliche linksseitige Circumpolarisation. Nachdem festgestellt war, dass der Harn frei von Albumin war, suchten wir die linksdrehende Substanz, die uns von grossem Interesse erschien, aus dem Harne zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wurde der Harn mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt, das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt,

---

1) Upsala läkareförens: forehandl. V. 424.
2) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1870. 211.
3) Sitzgsber. d. Ges. z. Beförd. d. Naturw. zu Marburg 1872. No. 2.
4) Compt. rend. LXIX. 966.
5) Compt. rend. No. 18, 19 und 26. 1869.
6) Compt. rend. LXXIX. 824.
7) A. Tomaszewicz, die Wirkung des Chlorals und der Trichloressigsäure. Pflüger's Archiv IX. 85.

filtrirt und mit Bleiessig und Ammoniak gefällt; die einzelnen Niederschläge wurden nach Zerlegung durch Schwefelwasserstoff im Polarisationsapparat untersucht. Es ergab sich hierbei, dass die linksdrehende Substanz im Chloralharn durch Bleiessig gefällt wird und in einem Gemenge von Aether und Alkohol löslich ist. Da wir aber bei der Behandlung mit Bleiessig nur geringe Mengen erhielten, suchten wir die linksdrehende Substanz aus dem Harn durch Schütteln mit Aether und Alkohol zu bekommen. Der Harn wurde bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eingedampft und mit Alkohol und Aether geschüttelt; die gesuchte Substanz ging nicht in Lösung. Da wir nun vermutheten, dass die Substanz eine an Basen gebundene Säure sein könne, fügten wir, nachdem Zusatz von Essigsäure erfolglos gewesen, eine Mineralsäure (Schwefelsäure oder Salzsäure) hinzu und erhielten den linksdrehenden Körper in der ätherisch-alkoholischen Lösung. Diese Methode benutzten wir zur Darstellung unserer Substanz. Der Chloralharn wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und dem 2fachen Vol. Aether und einfachen Vol. Alkohol geschüttelt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Kalilauge neutralisirt, eingedampft, mit 90 pCt. Alkohol aufgenommen, filtrirt, das Filtrat mit Aether gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Erkalten bildet sich eine krystallinische Masse, welche zum grössten Theile aus dem Kalisalz der gesuchten Säure besteht. Hierauf wird das Kalisalz über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet und mehrfach mit absolutem Alkohol gewaschen, um es von Harnstoff und hippursaurem Kali zu reinigen. Auf diese Weise erhält man ein schönes, weisses Kalisalz. Nun wird, um die Säure zu isoliren, das Kalisalz in möglichst wenig Wasser gelöst, ein nicht zu grosser Ueberschuss von Salzsäure hinzugefügt, mit einem Gemenge von 2 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol geschüttelt und filtrirt. Die grösste Menge des Chlorkaliums bleibt hierbei auf dem Filter, dann wird das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von Aether versetzt und 48 Stunden stehen gelassen, worauf sich noch ein ziemlich bedeutender Niederschlag bildet. Das Filtrat wird abdestillirt, dem Rückstand feuchtes Silberoxyd, bis die Chlorsilberausscheidung aufhört, hinzugefügt. Der Ueberschuss von in Lösung gegangenem Silberoxyd wird durch Schwefelwasserstoff schnell abgeschieden und hierauf das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach 12 Stunden krystallisirt die Säure. Die während mehrerer Tage über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

| | |
|---|---|
| C | 31.6 |
| H | 4.36 |
| Cl | 26.70. |

Anfangs fanden wir ein wenig Stickstoff (cr. 2 pCt.), dieser ver-

schwand aber gänzlich nach wiederholtem Reinigen mit Aether. Die Säure krystallisirt leicht, wenn sie nicht mit Stickstoff verunreinigt ist.

Das Kalisalz gab 12.56 pCt. K.
Das Barytsalz gab 19.57 pCt. Ba.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel zu

$$C_7 H_{12} Cl_2 O_6$$

Die Formel verlangt:

| | |
|---|---|
| C | 31.94 |
| H | 4.56 |
| Cl | 26.99 |
| O | 36.50. |

Das Kalisalz ($C_7 H_{11} Cl_2 O_6 K$) verlangt 12.95 pCt. K.
Das Barytsalz $(C_7 H_{11} Cl_2 O_6)^2 Ba$ verlangt 20.74 Ba.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den berechneten nahe überein; indessen soll hiermit die Formel nicht endgültig festgestellt sein, da die Säure beim Verbrennen noch eine geringe Quantität Asche (1.26 pCt.) zurücklässt. Wir werden die Analysen wieder aufnehmen und die Eigenschaften des Körpers weiter studiren, sobald wir ganz reine Substanz besitzen, was binnen Kurzem der Fall sein dürfte. Bis jetzt konnte Folgendes festgestellt werden. Die Substanz krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die sternförmig gruppirt sind und sehr an Tyrosinkrystalle (bei starker Vergrösserung) erinnern. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, löslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, unlöslich in reinem Aether. Dieselbe hat die Eigenschaft einer Säure, sie röthet intensiv blaues Lakmuspapier und zersetzt kohlensaure Salze. Sie reducirt beim Kochen alkalische Kupferlösung, Silber- und Wismuthoxyd und färbt mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemachte Indigolösung gelb. Die Säure besitzt linksseitige Circumpolarisation, die von der Temperatur unabhängig zu sein scheint. Bis jetzt haben wir ein Kali-, Natron-, Baryt- und Kupfersalz krystallisirt erhalten. Die Darstellung eines Silbersalzes scheitert an dessen grosser Zersetzlichkeit. Dasselbe zersetzt sich sowohl beim Eindampfen als beim Trocknen unter der Luftpumpe in der Dunkelheit. Die Säure zersetzt sich durch Hitze leicht, sie bräunt sich schon bei 100°. Mit Kalilauge gekocht, bräunt sie sich, entwickelt hierbei einen Geruch nach Caramel und giebt ihr Chlor an das Kali ab. Beim Erhitzen mit Anilin und alkoholischer Kalilauge entwickelt die Substanz kein Isocyanphenyl.

Wir haben das spec. Drehungsvermögen des Kalisalzes im Soleil-Dubosq'schen Polarimeter bestimmt, um annähernd die Menge der links drehenden Substanz im Chloralharn feststellen zu können. Wir

fanden dasselbe für gelbes Licht annähernd $(\alpha) = -60^0$. Der Harn dreht nach Einführung von 5—6 Gr. Chloralhydrat in den Organismus cr. 5 links, enthält daher ungefähr 10 Gr. dieser Substanz in 1000 Cubikcentimeter. Das Auftreten dieser Säure im Chloralharn scheint uns, abgesehen vom rein chemischen Gesichtspunkte, physiologisch nicht uninteressant zu sein. Nach unserer Ansicht entsteht die Säure dadurch, dass das Chloralhydrat oder vielmehr ein Theil des Chloralhydrats sich mit einer Substanz des Organismus bindet und in dieser Verbindung ausgeschieden wird. Das Chloralhydrat gehört daher zu jenen Körpern, welche sich mit Produkten des Organismus chemisch binden und in dieser Verbindung ausgeschieden werden. Die wichtige Entdeckung Wöhler's, dass in den Körper eingeführte Benzoësäure im Harn als Hippursäure wieder erscheint, lieferte das erste Beispiel des genannten Processes. Spuren von Chloralhydrat verlassen allerdings den Organismus unzersetzt. Wir schlagen für unsere Substanz einstweilen den Namen Uro-Chloralsäure vor. Ausser nach Chloralhydrat haben wir auch nach anderen Stoffen Reduction und Linksdrehung im Harn gefunden, so unter Anderem nach Crotonchloralhydrat und Morphium. Nach subcutaner Injection von 0.1 Gr. Morphium hydrochl. haben wir mehrfach im Urin ausser Reduction eine viel stärkere Linksdrehung beobachtet, als durch Morphium bedingt sein kann, selbst wenn wir annehmen, dass alles Morphium unzersetzt in den Harn übergegangen sei. Welcher Natur diese Körper sind und ob sie einander ähnlich sind, oder in gewissen Beziehungen zu den im Chloralharn gefundenen Körpern stehen, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vorstehende Arbeit wurde von v. Mering im Laboratorium von Hoppe-Seyler begonnen und dann in Gemeinschaft mit Hrn. Musculus in dessen Privatlaboratorium weitergeführt.

---

## 186. Peter Townsend Austen: Ueber eine leichte Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols.

(Aus d. Berl. Univ.-Lab. CCXLVII; vorgetr. von Hrn A. W. Hofmann.)

Diese Nitrophenetole werden gewöhnlich entweder durch Nitrirung der Phenetole oder durch Einwirkung von Di- oder Trinitrophenolsilber auf Aethyljodid dargestellt. Als eine bequeme Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols kann das folgende Verfahren empfohlen werden.

Di- oder Trinitrochlorbenzol wird in absolutem Alkohol gelöst und ungefähr die doppelte Menge Natrium, als nach der folgenden Reaction

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + NaOC_2H_5 = C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5 + NaCl$$

erforderlich ist, in kleinen Stücken allmälig zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich unter heftiger Wasserstoffentwickelung und Erhitzung intensiv roth und ein brauner, krystallinischer Niederschlag scheidet sich aus. Nach dem Auflösen des Natriums wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt. Nachdem derselbe einige Mal unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Alkohol umkrystallirirt ist, wird das nitrirte Phenetol ganz rein erhalten.

Die Reinheit der Präparate wurde durch Schmelzpunktsbestimmungen und Analysen bestätigt. Das so erhaltene Trinitrophenetol krystallisirt in hübschen, bernsteingefärbten, zolllangen Nadeln, während das Dinitrophenetol kleine, gelbe Nadeln bildet.

Es ist bei dieser Reaction sehr auffallend, dass die Nitrogruppen durch die starke Wasserstoffentwickelung nicht reducirt werden, oder dass sie durch die heisse alkalische Alkalilösung nicht in Azoxygruppen verwandelt werden.

Mononitrochlorbenzol, nach dieser Weise behandelt, lieferte mir nur das bekannte Dichlorazoxybenzol. Aus den höheren Alkoholen, mit welchen die Wasserstoffentwickelung nicht so heftig war, erhielt ich nur schwarze, schleimartige Massen, vermuthlich Produkte einer partiellen Reduction. Aus Benzylalkohol und Dinitrobrombenzol hab' ich auch keinen Dinitrobenzylphenyläther gewonnen, sondern einen aus heissem Alkohol als gelbes Oel sich abscheidenden und ziemlich schwer krystallinisch zu erhaltenden Körper, welchen ich noch nicht habe rein erhalten können, aber welcher mir nach den bis jetzt erhaltenen analytischen Daten ein Dinitrodibromazoxybenzol zu sein scheint.

---

## 187. Robert Lussy: Ueber einige Derivate des Toluylendiamins.

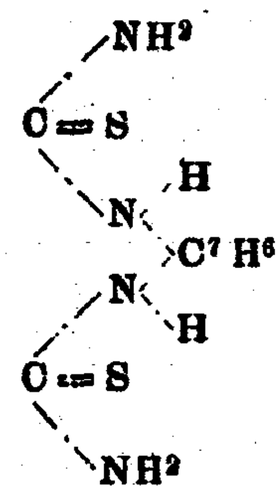
(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

### Toluylendisulfocarbamid.

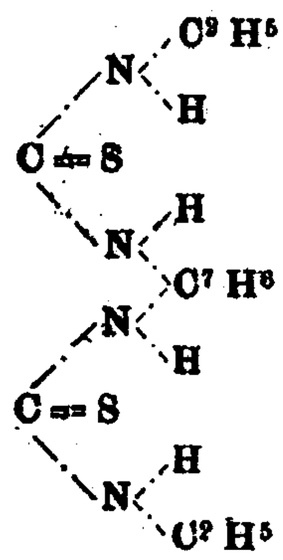
Die mitgetheilten Untersuchungen über das Toluylensulfocarbamid führten mich wieder zurück zu dem bereits von mir dargestellten geschwefelten Harnstoff[1]), den ich jetzt zum Unterschied vom andern Toluylendisulfocarbamid nennen will. Derselbe wurde genau auf dieselbe Weise und mit allen dort verzeichneten Eigenschaften wiedererhalten. Ich ertheilte demselben damals schon die Formel:

---

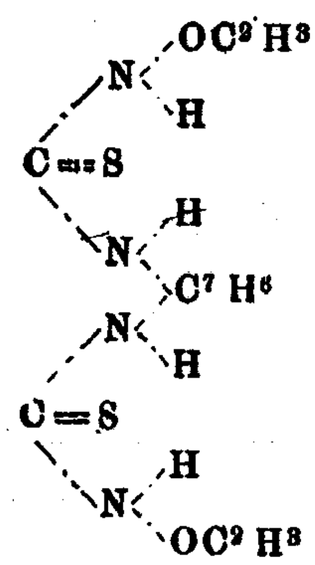
[1]) Lussy, diese Berichte VII, 1264.



Hiernach ist es klar, dass wenigstens noch zwei Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzbar sind. Der Versuch hat dies nun auch bestätigt. Sowohl Jodäthyl, als Chloracetyl wirken auf denselben ein, indem sich die substituirten Harnstoffe:



und

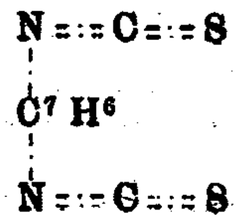


bilden. — Die Versuche gingen in beiden Fällen unter denselben Bedingungen vor sich. Die Substanzen wurden in zugeschmolzenen Glasröhren einer Temperatur von ungefähr 105° ausgesetzt und nach Verfluss von einigen Stunden war die Umsetzung vollendet. Der äthylirte Harnstoff bildet undeutliche, gelblichweisse Krystalle, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 225° schmelzen. Der acetylirte Harnstoff dagegen schiesst in schönen, weissen Krystallnadeln an, die den Schmelzpunkt 232° haben und sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether nur schwer, in heissem Eisessig aber ziemlich leicht lösen. Die ausgeführten Verbrennungen stimmten mit den oben aufgestellten Formeln ziemlich gut zusammen.

| | | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|---|
| $C^{13}H^{20}N^4S^2$ ergab: | C | 52.702 | 52.524 |
| | H | 6.756 | 7.002 |
| u. $C^{13}H^{16}N^4S^2O^2$ ergab: | C | 48.148 | 48.093 |
| | H | 4.938 | 5.062 |

## Toluylensenföl.

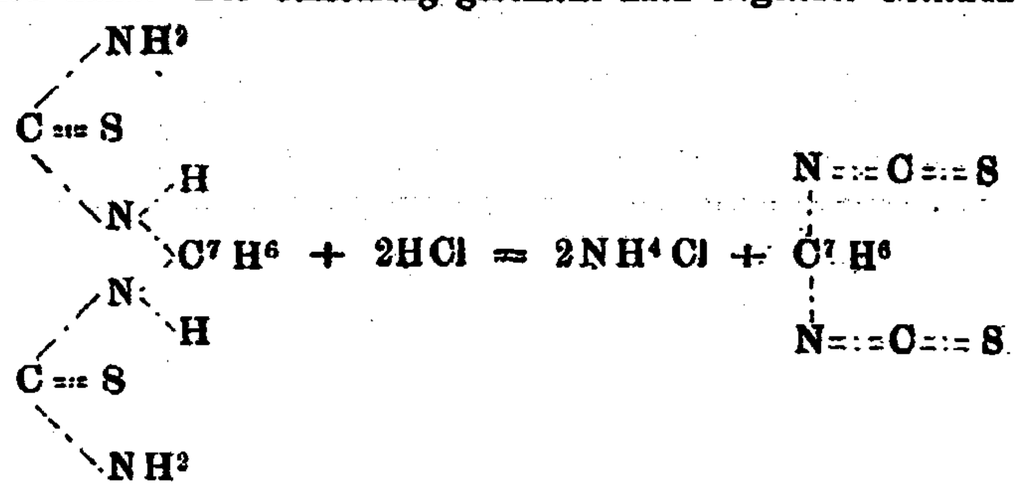
Dieses Toluylendisulfocarbamid hat nun aber in anderer Beziehung ein erhöhtes Interesse. Es ist nämlich klar, dass, wenn wir aus demselben zwei Ammoniakmoleküle entfernen, wir ein Senföl von der Formel:



erhalten müssen.

Zuerst versuchte ich durch Destillation des Harnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid zum Ziele zu gelangen; aber vergeblich. Es bildete sich zwar immer eine kleine Quantität des Senföls, was an dessen charakteristischem Geruche zu erkennen war, aber der grösste Theil zersetzte sich wieder und es war so absolut unmöglich, auch nur die geringste Menge rein zu erhalten.

Nun versuchte ich es mit concentrirter Salzsäure. Ich erhitzte das Toluylendisulfocarbamid etwa eine halbe Stunde lang mit concentrirter Salzsäure, nach welcher Zeit aller Harnstoff zersetzt ist und der Geruch nach einem Senföl sehr stark hervortritt. Mit Wasserdämpfen kann man nun das gebildete Senföl übertreiben, sodass in der zurückbleibenden Flüssigkeit der Geruch nach diesem kaum mehr wahrzunehmen ist. Dieser Rückstand besteht aus Chlorammonium, wie die Untersuchung zeigte, welches sehr schön krystallisirt erhalten werden kann. Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:



Aus der wässerigen Lösung des Senföls gewinnt man dasselbe am besten durch Ausziehen mit Aether, den man dann unter der Luftpumpe verdunsten lässt. So dargestellt bildet das Toluylensenföl ein braunes, durchsichtiges und ziemlich zähflüssiges Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist. Dies erklärt nun auch, dass sich dasselbe bei der Darstellung mittelst Phosphorsäureanhydrid nicht erhalten lässt.

Die Analysen ergaben sehr genau die Werthe, welche obige Formel verlangt; nämlich:

| | Theorie. | Versuch. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| $C^9$ | 52.427 | 52.283 | — | — |
| $H^6$ | 2.912 | 3.028 | — | — |
| $N^2$ | 13.592 | — | 13.647 | — |
| $S^2$ | 31.067 | — | — | 31.259. |

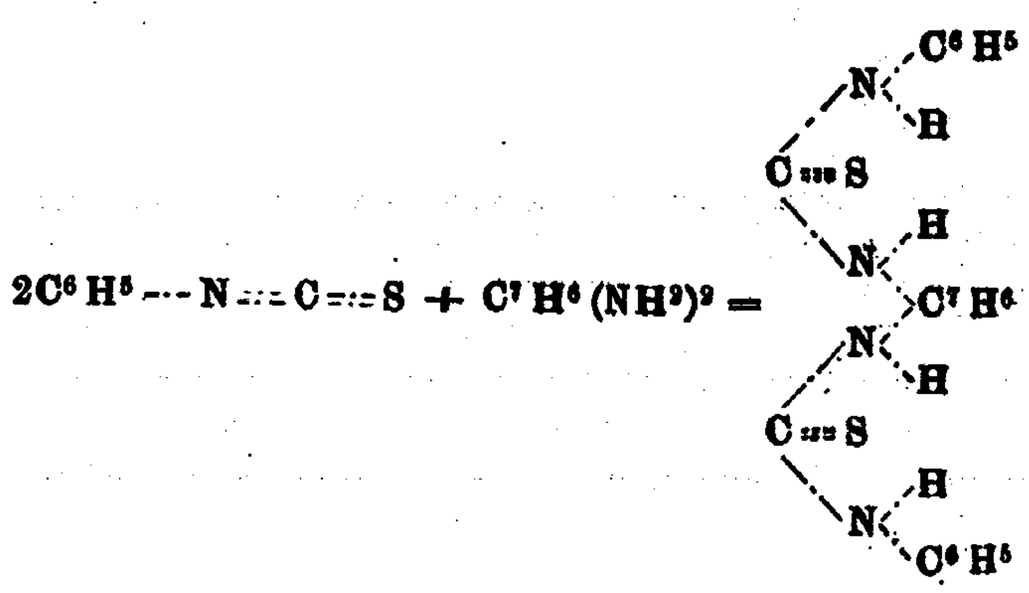
Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Senföl konnte das Toluylendisulfocarbamid mit allen seinen Eigenschaften wiedererhalten werden.

### Diphenyltoluylendisulfocarbamid.

Der weite Weg, den man durch das schwefelsaure und hierauf durch das sulfocyanwasserstoffsaure Toluylendiamin machen muss, um zu dem Harnstoff, dem Ausgangsprodukt für das Senföl, zu gelangen, veranlasste mich, einen einfacheren Weg zu dessen Darstellung aufzusuchen. Eine Reaction desselben mit Anilin, nämlich die Bildung des phenylirten Harnstoffs, gab mir den Fingerzeig hiefür.

Ich dachte, ob nicht durch directe Vereinigung von Phenylsenföl und einer Lösung von Toluylendiamin der gleiche Harnstoff entstehen würde, aus dem dann durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure das Senföl ebenfalls darzustellen wäre. Und der Versuch hat diese Vermuthung auf's Erfreulichste bestätigt. Dadurch ist nun der etwas umständliche Weg bis zum Ausgangsmaterial für das Senföl vollkommen unnöthig geworden.

Man braucht nämlich nur eine ätherische Lösung von Toluylendiamin mit der entsprechenden Menge von Phenylsenföl zusammenstehen zu lassen, dann den Aether abzudunsten, den Rückstand in Alkohol aufzulösen und hierauf mit destillirtem Wasser auszufällen, so erhält man, nach zweimaliger Wiederholung, ein vollkommen weisses Krystallpulver, das bei 238° schmilzt. Es erweist sich dieses als das Diphenyltoluylendisulfocarbamid. Die Reaction ist ein einfacher Additionsprocess:



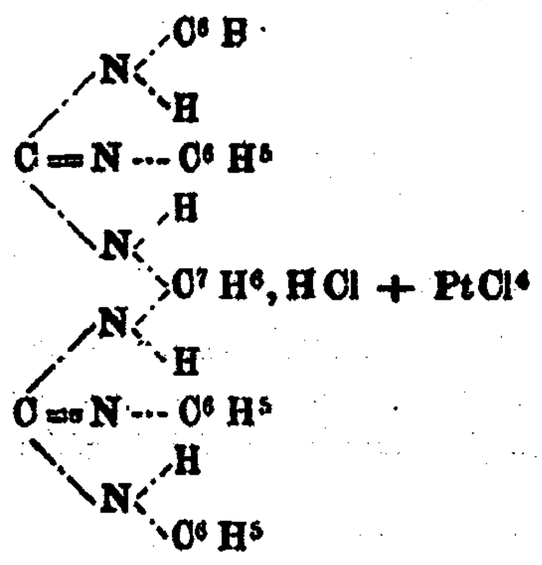
Die Analyse bestätigte diese Zusammensetzung, sie ergab für

$C^{21} H^{20} N^4 S^2$

folgende Werthe:

| | Theorie. | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|
| C | 64.285 | 64.173 | — |
| H | 5.102 | 5.193 | — |
| S | 16.326 | — | 16.439. |

Diesen Harnstoff behandelte ich nun mit concentrirter Salzsäure so lange, bis aller Harnstoff verschwunden war und der Geruch nach dem Senföl sehr intensiv auftrat. Das Senföl kann man aus dieser Lösung auf dieselbe Weise erhalten, wie oben beschrieben wurde; auch das so dargestellte wurde analysirt und als vollkommen identisch festgestellt. Ein Theil der zurückbleibenden, salzsauren Flüssigkeit, wurde eingedampft, allein es konnte durchaus nichts Krystallisirtes erhalten werden; beim Versetzen mit Platinchlorid dagegen fallen sehr schöne, gelbe Krystallblättchen aus. Die Analyse liess dieselben als das Platinsalz des salzsauren Tetraphenyltoluylenguanidins von der Formel:



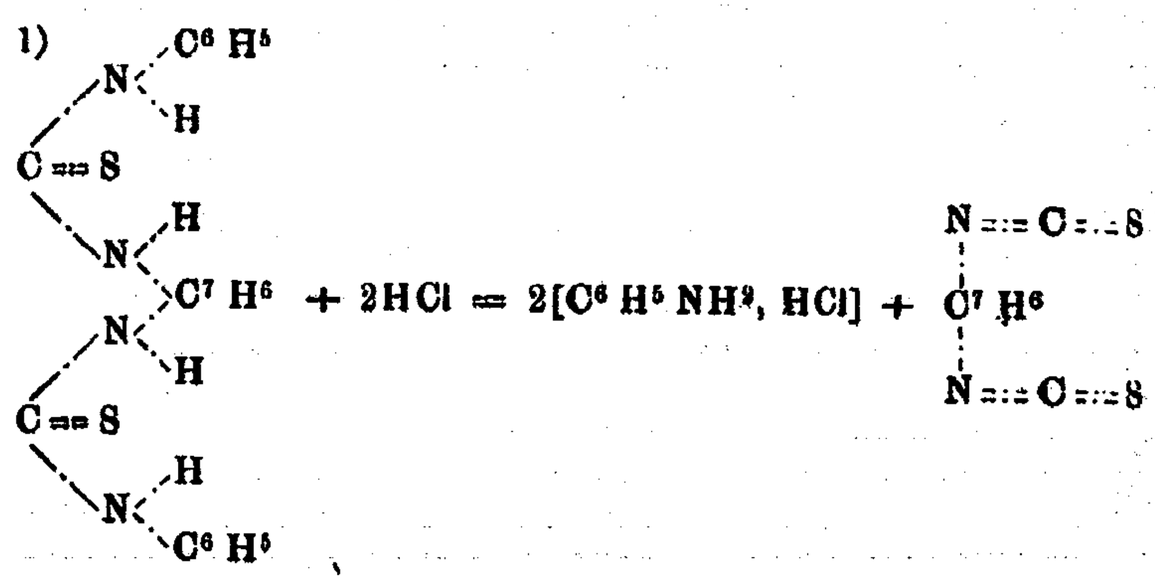

erkennen.

| | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|
| Pt | 22.282 | 22.391. |

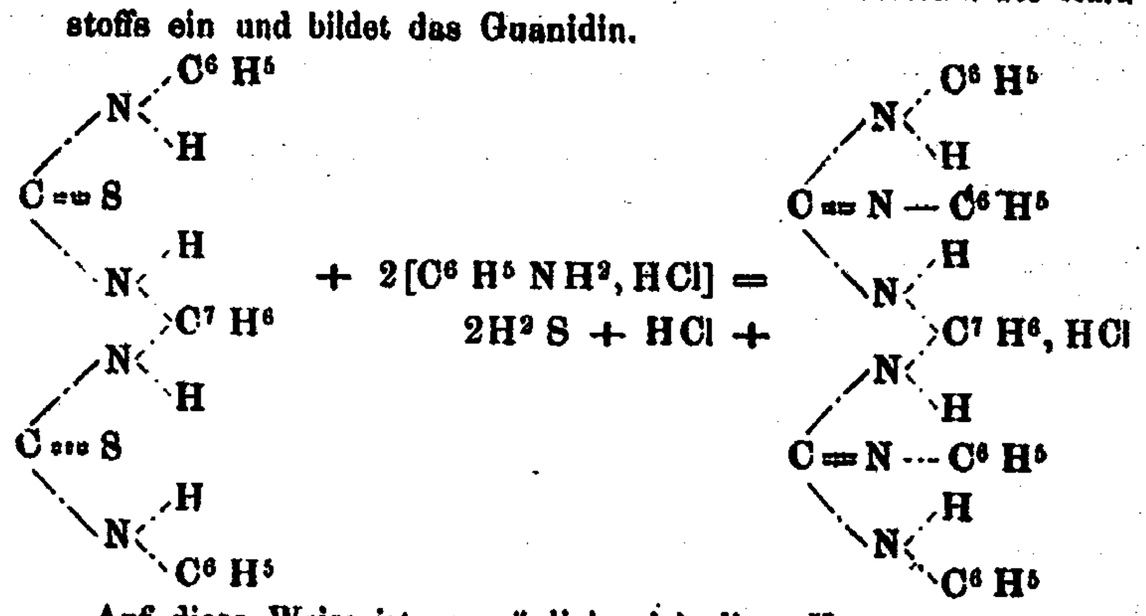
Aus dem andern Theile der Lösung, den ich zufälligerweise längere Zeit stehen liess, schieden sich später schöne, braune Krystalle aus, die sich bei der Chlorbestimmung als das reine Chlorid des Tetraphenyltoluylenguanidins erwiesen und somit die obige Zusammensetzung desselben ausser Zweifel setzten.

Um sich diese Reaction der Salzsäure auf das Diphenyltoluylendisulfocarbamid zu erklären und anschaulich zu machen, muss man annehmen, dass der Process in zwei Phasen verlaufe; nämlich:

1)



2) Wirkt nun das salzsaure Anilin auf ein zweites Molekül des Harnstoffs ein und bildet das Guanidin.



Auf diese Weise ist es möglich, sich diese Umsetzung zu veranschaulichen, thatsächlich sind jedoch diese zwei Phasen des Processes nicht nachzuweisen, beziehungsweise ihr Bindeglied, das salzsaure Anilin.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. E. Kopp.

---

## 188. Victor Meyer und W. Michler: Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer 1869 unter Fittig's Leitung ausgeführten Arbeit zeigte Garrick[1]), dass aus Benzoldisulfosäure durch die Cyankaliumreaction Terephtalsäure entstehe. Vor kurzem wiederholten Barth und Senhofer[2]) diese Arbeit, fanden aber an Stelle der Terephtalsäure

[1]) Zeitschr. f. Ch. 1869, S. 549.
[2]) Liebig's Ann. 174. p. 288.

Isophtalsäure, welche sie durch sorgfältige Beobachtung aller Eigenschaften und Derivate unzweideutig charakterisirten. Hierdurch veranlasst, überzeugte sich Fittig nochmals von der Richtigkeit der Garrick'schen Angabe und erklärte in einer Erwiderung[1]) die obige Beobachtung von Barth und Senhofer aufs aller Bestimmteste für „durchaus unrichtig". Die Benzoldisulfosäure lieferte ihm reine Terephtalsäure ohne eine nachweisbare Spur Isophtalsäure.

Selten dürften abweichende Angaben verschiedener Forscher über denselben Gegenstand mit grösserer Bestimmtheit einander gegenübergestellt worden sein. Unter diesen Umständen ist es wohl gestattet, dass Unbetheiligte ihre über den Gegenstand gewonnenen Erfahrungen mittheilen.

Der Eine von uns hat früher öfter nach dem Garrick'schen Verfahren Terephtalsäure dargestellt und so eine Säure erhalten, welche die wesentlichen Eigenschaften der Terephtalsäure zeigte (in Aether so gut wie unlöslich war und sublimirte ohne zu schmelzen). Als wir nun neulich einer grösseren Menge Terephtalsäure bedurften, beabsichtigten wir, dieselbe aus Benzoldisulfosäure mittelst des Nitrils zu bereiten. Wir erhielten eine beträchtliche Menge festen Nitrils und daraus eine Säure, die, nachdem sie zur Entfernung möglicherweise vorhandener Benzoësäure längere Zeit mit destillirtem Wasser gekocht war, in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt wurde. Sie bildete einen flockigen Niederschlag, welcher beim Schütteln mit Aether von diesem fast vollständig gelöst wurde, eine Beobachtung, die uns natürlich auffallen musste. Wir unterwarfen nun die Säure einer näheren Untersuchung, und zwar behandelten wir sie genau nach der Methode, die Fittig für die Trennung von Isophtalsäure und Terephtalsäure[2]) beschrieben hat. Wir erhielten so ohne Schwierigkeiten neben einer geringeren Quantität Terephtalsäure eine beträchtliche Menge von Isophtalsäure. Diese letztere haben wir durch folgende Beobachtungen als solche charakterisirt: sie löst sich ohne Rückstand in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus in haarfeinen, lebhaft seideglänzenden zerbrechlichen Nadeln, die genau die wohl bekannte Krystallform der Isopthalsäure zeigen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt erst weit über 295° zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten sogleich erstarrt; sie sublimirt leicht. Die Säure löst sich leicht in Methylalkohol, die mit Salzsäure gesättigte Lösung scheidet auf Wasserzusatz den äusserst charakterischen Methyläther ab, welcher aus Alkohol in zolllangen, genau bei 64° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bariumsalz der Säure löst sich leicht in Wasser.

---

[1]) Liebig's Ann. 174, 122.
[2]) Liebig's Ann. 158, p. 269.

Diese Eigenschaften sind so total zusammenfallend mit denen der Isophtalsäure, dagegen in jeder Hinsicht so von denen der Terephtalsäure abweichend, dass eine Verwechselung undenkbar ist. Die neben dieser Säure entstandene Terephtalsäure ward in gleich unzweifelhafter Art charakterisirt, sie bildete ein weisses, staubiges, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes Pulver, dass in Alkohol, Aether und Wasser so gut wie unlöslich war; sie sublimirte in hoher Temperatur, ohne die geringste Spuren von Schmelzung zu zeigen. Ihr Silbersalz, ein weisser, unlöslicher Niederschlag, ward mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100 bis 110° erwärmt und die Reactionsmasse mit Aether extrahirt. Die von Jodsilber abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten eine Krystallmasse, die, nachdem sie mit stark verdünnter Natronlauge von etwas Jod befreit war, aus Aether (in welchem sie nicht sehr leicht löslich) in lebhaft glänzenden, compacten Krystallen anschoss. Der Schmelzpunkt dieses Methyläthers lag bei 139—140° C.

All' dies lässt über die Identität mit der Terephtalsäure keinen Zweifel. Es steht hiernach fest, dass aus „Benzoldisulfosäure" sowohl Terephtalsäure als Isophtalsäure entstehn kann, nur kennt man die Bedingungen für die Bildung der einen oder andern Säure noch nicht. Diese festzustellen, haben wir nicht unternommen, da wir den Versuchen Barth's, welcher in dieser Richtung beschäftigt ist, nicht vorzugreifen berechtigt sind. Doch dürfte eine Vermuthung über die Ursache der Erscheinung zu äussern erlaubt sein. Bedenkt man, dass aus Naphtalin und aus Phenol u. s. w. bei Einwirkung der Schwefelsäure je nach der Temperatur verschiedene, aber isomere Monosulfosäuren entstehn, so erscheint es möglich, dass auch aus der Benzolsulfosäure je nach der Zeitdauer oder Intensität der Erhitzung mit Schwefelsäure sich zwei verschiedene Disulfosäuren bilden. Wenn nun Garrick und Fittig die Para-, Barth dagegen die Meta-, und wir endlich ein Gemisch beider Benzoldisulfosäuren erhalten haben, so würde die Verschiedenheit der Resultate verständlich. Da indessen auf das Resultat des Versuches auch die Bedingungen, unter welchen die Destillation ausgeführt wird, die Natur des zur Anwendung kommenden Salzes u. s. w. von Einfluss sein können, so halten wir es nicht für überflüssig, über die Ausführung unserer Versuche einiges Nähere mitzutheilen. Die Benzoldisulfosäure haben wir durch längeres, starkes Erhitzen von Benzolsulfosäure mit schwach rauchender Schwefelsäure im Sandbade bereitet. Zur Umwandlung in Cyanür wurde das nach Abstumpfung mit Kalkmilch und möglichstes Entfernen des Gipses erhaltene rohe Kalksalz getrocknet, mit dem gleichen Gewicht entwässerten Blutlaugensalzes innig gemischt und das Gemenge in Portionen von 20 Gr. aus gläsernen Retorten destillirt.

Zürich, den 7. Mai 1875.

## 189. Otto Fischer. Ueber Methylanthracen und einige Verbindungen desselben.

(Aus dem chem. Univ.-Lab. zu Strassburg.)

(Eingeg. am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor kurzem haben Weiler und ich[1]) mitgetheilt, dass sowohl Dimethylphenylmethan, wie auch -äthan sich in der Hitze zu Methylanthracen condensiren.

Wenn man Methylanthracen in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, so erhält man, wie früher schon erwähnt, nicht Methylanthrachinon, sondern die bei 283° schmelzende Anthrachinoncarbonsäure, welche beim Erhitzen mit Natronkalk, Anthrachinon giebt.

Eine mit Letzterer wohl identische Säure wurde kürzlich von Liebermann und von Rath[2]) beim Oxydiren der Anthracencarbonsäure erhalten.

Löst man aber Methylanthracen in überschüssigem Alkohol, setzt darauf gew. conc. Salpetersäure zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt durch Oxydation des Alkohols bekanntlich eine lebhafte Reaction ein. Man lässt den Alkohol von selbst bis auf ungefähr ein Drittel abdampfen und giesst dann ein wenig Wasser zu. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, den man mit Wasser gut auswäscht, die abfiltrirte Lösung versetzt man mit Wasser, um den Rest des in Lösung befindlichen Körpers zu erhalten.

Der Körper war nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol stickstoffrei und löste sich nicht in Kalilauge; er wurde als Methylanthrachinon erkannt. Man reinigt Letzteres am Besten durch Sublimation. Es giebt nämlich ein gelbes Sublimat von dünnen, astförmig verzweigten Nadeln oder von Blättchen.

| | Berechnet. | Gefunden. I. | Gefunden. II. |
|---|---|---|---|
| $C_{15}$ | 81.08 | 80.79 | 80.6 |
| $H_{10}$ | 4.50 | 4.49 | 4.6 |
| $O_2$ | 14.42 | | |
| | 100.00. | | |

Das Methylanthrachinon schmilzt bei 162—163°. Es löst sich ziemlich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich krystallinisch oder in kleinen, gelben Nädelchen ab. Mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt giebt es die Liebermann'sche Anthrachinonreaction.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1186 und 1196.
[2]) Diese Berichte VIII, 248.

Wenn man Methylanthrachinon in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom in eine Röhre einschliesst und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, so erhält man eine gut krystallisirende Bromverbindung, welche mit Aetzkali auf 180—200° geschmolzen einen Alizarin ähnlichen Farbstoff giebt.

Am Besten erhält man Letzteren aus der Sulfosäure. Man erhitzt zu diesem Zwecke Methylanthrachinon mit dem 5—6fachen Gewicht von rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 250—270°, giesst die noch nicht ganz erkaltete Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt oder mit Kreide, kocht mehrere Male die schwerlöslichen Baryt- oder Kalksalze mit Wasser aus und filtrirt vom abgeschiedenen schwefelsauren Baryt oder Kalk ab. Die Lösung des Kalk- oder Barytsalzes zersetzt man mit kohlensaurem Kali und verdampft die abfiltrirte Lösung des Kalisalzes zur Trockne. Schmilzt man nun dieses Kalisalz mit überschüssigem Aetzkali auf 200°, so nimmt die Schmelze alsbald die Farbenerscheinungen der gewöhnlichen Alizarinschmelze an. Salzsäure fällt den Farbstoff in gelbbraunen Flocken. Man reinigt ihn am Besten durch Sublimation. Er sublimirt beim Erhitzen über 200° in rothen Büschelchen. Oder man krystallisirt mehrere Male aus Alkohol und aus Aceton um, und man erhält auch in dieser Weise den Körper rein.

Der Analyse des Körpers gemäss ist derselbe Methylalizarin.

| | Berechnet. | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{15}$ | 70.87 | 71.12 |
| $H_{10}$ | 3.94 | 3.83 |
| $O_4$ | 25.19 | — |
| | 100.00. | |

Leider konnte der geringen Menge wegen nur eine Analyse ausgeführt werden. Das Methylalizarin löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; Kalk und Barytsalze erzeugen damit blaue Niederschläge.

Der Schmelzpunkt wurde bei 250—252° gefunden[1]). Das Methylalizarin färbt mit Eisen oder Thonerde gebeizte Baumwolle dem Alizarin sehr ähnlich und ist auch seinem sonstigen Verhalten gemäss dem Letzterm sehr ähnlich. So hat auch Hr. Kundt, welcher die Güte gehabt hat das Methylalizarin optisch zu untersuchen, keinen irgend wie erheblichen Unterschied zwischen den Absorptionsspektren gefunden, welche beide Substanzen, in alkoholischem Kali gelöst, zeigen. Es muss daher dahingestellt bleiben, ob das Methylalizarin gewöhnliches Alizarin beigemengt enthält, welches leicht beim Schmelzen mit Kali durch Abspaltung der Methylgruppe entstehen könnte.

[1]) Den Schmelzpunkt des ganz reinen Alizarins fand ich in Uebereinstimmung mit Liebermann (vergl. d. Ber. VIII, 881, Anmerk. sub 3) bei 275—277°.

## 190. A. Ladenburg: Derivate von Diaminen.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine im letzten Heft der Berichte (S. 466) erschienene Abhandlung von Hübner und Rudolph veranlasst mich, aus einer grösseren noch nicht beendeten Untersuchung, deren Zweck später erörtert wird, Einiges mitzutheilen, was mit den dort angegebenen Resultaten im Zusammenhang steht.

Die Dehydracet- oder Aethenylverbindungen sind bisher entweder aus den Nitroderivaten der Acetamine durch Reduction oder aus den letzteren durch Behandlung mit Chlorphosphor gewonnen worden. Ich habe gefunden, dass sie mit Leichtigkeit aus den Diaminen dargestellt werden können, wenn man diese einige Zeit mit Eisessig kocht und dann abdestillirt, also die Methode befolgt, welche bei den Monominen zu deren Acetderivaten führt. Man hat:

$$X.NH_2 + C_2H_4O_2 = X.NH.C_2H_3O + H_2O$$
$$Y.(NH_2)_2 + C_2H_4O_2 = Y.N_2H.C_2H_3 + 2H_2O.$$

Aus dem bei 99° schmelzenden Orthophenylendiamin habe ich auf diese Weise das Aethenylphenylendiamin $C_6H_4.N_2H.C_2H_3$ gewonnen, das bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und dessen Schmelzpunkt ich zu 175° gefunden habe. (Hübner giebt 170° an.)

Das Paraorthotoluylendiamin [1]) (nach jetzt gebräuchlicher Nomenclatur Parametatoluylendiamin) vom Schmelzpunkt 89° liefert ebenso behandelt das Aethenyltoluylendiamin, welches Hobrecker schon vor einigen Jahren aus dem Nitroacettoluid gewonnen hat [2]). Ich habe den Schmelzpunkt desselben zu 196—198° gefunden, während Hobrecker 203° angiebt. Was derselbe über die Schwierigkeit bei der Analyse sagt, kann ich nicht bestätigen, ich habe gut stimmende Zahlen erhalten.

Von beiden Verbindungen habe ich einige Devivate untersucht. Hier will ich nur erwähnen, dass das Aethenyltoluylendiamin durch verdünnte Salpetersäure in ein Nitrat $C_6H_3CH_3N_2H.C_2H_3, HNO_3$ verwandelt wird, das aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt, während es durch rothe, rauchende Salpetersäure ein Nitrosubstitutionsprodukt dieses Salzes liefert von der Formel

$$C_6H_2(NO_2)(CH_3)N_2HC_2H_3, HNO_3,$$

das in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist, daraus in weissen Nadeln krystallisirt und bei 183—185°, ohne zu schmelzen, zerlegt wird.

Auch ich war wie Hübner davon betroffen, dass gerade in der Reihe, die wir Orthoverbindungen nennen und von denen wir, allerdings ohne zwingende Gründe, annehmen, sie seien 1.2, innere Con-

---

[1]) Vergl. Beilstein und Kuhlberg Liebig's Annalen CLVIII, 351
[2]) Diese Berichte Bd. V.

densationen so leicht stattfinden können. Die Frage, ob derartige Vorgänge nicht auch in der Metareihe auftreten, habe ich dadurch zu entscheiden gesucht, dass ich das Aethenylmesitylendiamin zu gewinnen strebte. Zu diesem Zweck erhitzte ich Mesitylendiamin mit Eisessig und destillirte nach einigen Stunden. Dabei tritt aber theilweise Zersetzung ein, und man erhält keinen leicht zu reinigenden Körper. Besser verfährt man hier so, dass man nach der Destillation der Essigsäure den Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich eine aus weissen Nadeln bestehende, in Alkohol schwer lösliche Verbindung abscheidet. Diese lässt sich unzersetzt sublimiren und destilliren, ihr Schmelzpunkt liegt über 300°; in Wasser scheint sie fast gar nicht löslich, ebensowenig in verdünnter Salzsäure; sie liefert keine Salze, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_9 H_{10} (NH . C_2 H_3 O)_2.$$

Sie ist also Mesitylenacetdiamin und keine Aethenylverbindung.

Allerdings weist dies auf einen Zusammenhang zwischen sogenannter Stellung der Seitenketten und deren Verknüpfung hin, wie eine solche zuerst von Gräbe angenommen wurde, wenn auch, wie ich glaube, damals ziemlich willkürlich. Selbst heute scheint es mir verfrüht, die wenigen in dieser Beziehung vorliegenden Thatsachen zum Ausgangspunkt eingehender Speculationen zu machen. Man sollte nie vergessen, dass unsere Structurformeln über die Lagerung der Atome nichts aussagen, dass wir nicht einmal scharf zu definiren im Stande sind, was wir unter Valenz verstehen. Gern gebe ich deshalb Hübner zu, dass es bei der Festsetzung der Nomenclatur zweckmässig ist, sich auf einen empirischen Standpunkt zu stellen und dabei zunächst abzusehen von der eigentlichen „Ortsbestimmung", für welche bisher nur sehr wenig sichere Anhaltspunkte vorliegen [1]). Doch bin ich sehr wenig geneigt, auf den von ihm gemachten speciellen Vorschlag einzugehen, da mir dieser der Willkür zu weiten Spielraum lässt. Ich glaube, dass in dieser Beziehung der richtige Weg bereits betreten ist. Man geht von 3 wohlcharakterisirten Bisubstitutionsderivaten aus und sucht damit alle andern durch geeignete, möglichst einfache Reactionen zu verknüpfen. Dass dabei Irrthümer vorgekommen sind, lag nur an dem Bestreben, das Prinzip weiter auszudehnen, als durch streng festgestellte Thatsachen zweckmässig war. Deshalb aber das Prinzip aufzugeben, scheint mir nicht angebracht, namentlich da ich nicht glaube, dass der Hübner'sche Vorschlag irgend welche Vortheile ihm gegenüber besitzt.

[1]) Vergl. meine Abhandlung in Liebig's Annalen CLXXII, 350.

## 191. Wilhelm Epstein und Julius Müller: Ueber den Einfluss der Säuren und Alkalien auf das Leberferment.

(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die von uns gefundene Thatsache, dass es einzelne Fälle von Zuckerharnruhr giebt, bei denen der innere Gebrauch der Carbolsäure in kurzer Zeit den Zuckergehalt des Urins und die übrigen diabetischen Symptome, wenngleich nur vorübergehend, beseitigt, veranlasste uns, darüber Untersuchungen anzustellen, ob und wodurch dieses Factum sich erklären lässt.

Unter Anderem fragten wir uns, ob die Carbolsäure hemmend auf die Umwandlung des Leberglycogens in Zucker einwirke?

Wir studirten zunächst die Einwirkung der Carbolsäure auf die aus dem Körper entfernte Leber. Wir benutzten die Lebern von Kaninchen, bei denen wir durch eine entsprechende Nahrung für einen reichlichen Glycogengehalt gesorgt hatten. Wir überzeugten uns von der Gegenwart von Glycogen durch Jodkaliumlösung. Die Thiere wurden durch Verbluten getödtet, die Lebern ganz frisch in Arbeit genommen. Sie wurden aufs Feinste zerkleinert und dieser Leberbrei wurde in verdünnte Carbolsäurelösung (1 : 300) gebracht. Die bekannte Umsetzung des Glycogens in Zucker ging aber in dieser und concentrirteren Carbolsäurelösungen ganz ungehindert vor sich. Erst bei einer Concentration von 1 : 10 wurde die Umsetzung des Glycogens in Zucker, wahrscheinlich in Folge der Eiweissgerinnung, gehindert. Die Carbolsäure entfaltete aber, auch in den Verdünnungen von 1 : 300, eine stark fäulnisswidrige Wirkung. Es gelang uns daher, selbst in der starken Sommerhitze des vorigen Jahres, den so carbolisirten Leberbrei, Wochen ja Monate lang zu conserviren, wodurch es uns möglich war, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung anderer Körper auf das Leberferment in seinen Beziehungen zum Glycogen zu machen, welche sonst wegen der eintretenden Fäulniss unausführbar gewesen wären.

Wir operirten mit Salzen, Alkalien und Säuren und fanden, dass Salze, z. B. schwefelsaures Natron, Chlornatrium, beide in 5 procentiger Lösung (welcher wir stets 1 pCt. Carbolsäure hinzufügten) die Umsetzung des Leberglycogens weder beeinträchtigen noch verlangsamen, dass Alkalien die Umsetzung verlangsamen, dass dagegen Säuren auch in bedeutender Verdünnung die Umsetzung völlig hemmen, in noch grösserer sehr verlangsamen. Welche Säuren wir benützten, war für den Effect gleich. Wir gebrauchten Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Milchsäure. Ein einschlägiger Versuch möge hier kurz angeführt werden. Zwei glycogenreiche ganz frische Kaninchenlebern wurden sorgfältig zerkleinert, 25 Grm. derselben

wurden zur quantitativen Bestimmung des Glycogens nach der Brücke'schen Methode (Sitzungsber. der Wiener Akad., 63. Bd., Abthl. 2, Februar 1871) benutzt. Wir erhielten 10.52 pCt. Glycogen. Weitere 25 Grm. desselben Leberbreies wurden, nachdem sie in einer wässerigen Carbolsäurelösung von 1 pCt. drei Tage lang gelegen hatten, nach derselben Methode behandelt. Der Glycogengehalt betrug 0. Die Umsetzung in Zucker war vollständig erfolgt. Eine dritte, gleich grosse Portion Leberbrei wurde, nachdem sie in verdünnter Schwefelsäure (von 1 : 100) drei Tage lang aufbewahrt gewesen war, auf ihren Glycogengehalt nach derselben Methode untersucht. Wir fanden 10.44 pCt. Glycogen; also nahezu so viel wie in der frischen Leber. Das völlig gleiche Resultat wurde mit einer vierten Portion des Leberbreies von 25 Grm. erhalten, welche drei Tage lang in verdünnter Essigsäure (1 : 100) gelegen hatte.

Bei dieser Concentration der Säuren wird die Umsetzung des Glycogens in Zucker vollkommen gehemmt. Bei bedeutenderen Verdünnungen der Säure, z. B. Milchsäure u. s. w. (1 : 1000) wird die Umsetzung des Glycogens sehr behindert und erst nach vielen Tagen beendet.

Um zu constatiren, ob die Säuren das Ferment der Leber dauernd oder nur vorübergehend unwirksam machen, wurden die verschiedenen den Leberbrei enthaltenden Säuremischungen nach einigen Tagen, wo ihr Glycogengehalt ganz unverändert erschien, alkalisch gemacht. Die Umsetzung vollzog sich dann, wenn auch langsam, so doch vollständig. Diese verdünnten Säuren tödten das Leberferment also nicht. Je länger indessen die Säuren, selbst in grosser Verdünnung, auf das Ferment einwirken, um so langsamer geht nach dem Alkalischmachen die Zuckerbildung vor sich, ja sie kann nach langer Dauer ganz ausbleiben.

Tiegel (Pflüger's Archiv 1872, 6. Bd., S. 249 flg.) leugnet ein eigentliches, isolirbares Leberferment und bringt die Umsetzung des Glycogens der Leber mit dem Untergang der rothen Blutkörper in Verbindung. Unsere Versuche ergaben, dass sich trotz der Zerstörung der rothen Blutkörperchen durch Säuren doch das Glycogen in der Leber dauernd erhält und dass sich später die Umsetzung desselben, nachdem die Blutkörperchen Tage, ja Wochen lang zerstört sind, einleiten lässt, wenn der Leberbrei alkalisch gemacht wird. Tiegel suchte seiner Ansicht durch Experimente eine festere Stütze zu geben, aus denen sich ergab, dass in entbluteter Leber die Umsetzung des Glycogens in Zucker nicht eintritt. Wir haben diese Entblutungsversuche nach den Tiegel'schen Angaben theils mit reinem Wasser, theils mit Kochsalzlösung von 0.6 pCt. bei 12 Kaninchenlebern wiederholt. Nur bei einer einzigen mit gewöhnlichem Wasser entbluteten Leber ist es uns gelungen, das von Tiegel an-

gegebene Resultat zu erhalten. Hier erhielt sich das in dem Leberbrei sehr reichlich vorhandene Glycogen mehrere Monate in der oben angegebenen Carbolsäurelösung, ohne in Zucker überzugehen. Bei allen übrigen entbluteten Lebern vollzog sich die Umsetzung ebenso schnell wie bei nicht entbluteten Lebern. Eine sichere Deutung dieses vereinzelten Falles wagen wir vorläufig nicht; indessen muss hervorgehoben werden, dass dieser Leberbrei sehr entschieden sauer reagirte, was wir in den andern Fällen, in diesem Grade wenigstens, nicht beobachteten. Wurde der Leberbrei, in dem sich das Glycogen Monate lang erhielt, schwach alkalisch gemacht, so vollzog sich nach einigen Tagen die Umsetzung des Glycogens in Zucker vollständig.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Umsetzung des Glycogens einem in den Leberzellen vorhandenen Ferment zuzuschreiben sei, versuchten wir, dieses Ferment möglichst zu isoliren. Die Leber, sowohl die entblutete wie die nicht entblutete, wurde sehr fein zerkleinert, schwach carbolisirt, gehörig ausgebreitet, bei 30° vollständig getrocknet. Die trockene Masse wurde zerrieben, mit Glycerin übergossen drei Tage stehen gelassen, dann filtrirt, aus dem Filtrat das Ferment durch Alkohol gefällt und der Niederschlag mit Glycerin wieder aufgenommen. Wir erhielten auf diese Weise eine opalisirende Ferment-Glycerinlösung, welche meist innerhalb 24 Stunden Glycogen in wässriger Lösung umsetzte. Durch directes Ausziehen der frischen Leber mit Glycerin wollte es uns nicht gelingen, ein so wirksames Ferment zu erhalten. Das wirksame Ferment verhält sich gegen Lösungen von Glycogen ebenso, wie wir es oben bei der Leber selbst angegeben haben. Salze verhinderten die Umsetzung nicht, Alkalien verlangsamten sie und Säuren hemmten resp. verzögerten die Umsetzung des Glycogens in noch grösserer Verdünnung, als dies beim frischen Leberbrei der Fall war. Wir konnten hier auch bei einer Verdünnung der Milchsäure von 1:1500 bis 2000 noch eine Beeinträchtigung der Umsetzung des Glycogens constatiren, welche erst vor sich ging, sobald die Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde. Wir benutzten ½ procentige, schwach carbolisirte Glycogenlösung mit 5 pCt. Fermentglycerinlösung und fügten zu je 50 Grm. der so erhaltenen Flüssigkeit Milchsäure in entsprechender Menge, um Concentrationen derselben von 1:100 bis 1:2000 zu erlangen. Längstens nach 36 Stunden hatte sich in den einfachen Glycerinlösungen die Umsetzung in Zucker vollzogen, bei der alkalisch gemachten dauerte die Umsetzung 3—4 Tage, bei den angesäuerten blieb sie ganz aus, resp. ging bei den ganz verdünnten sehr langsam vor sich. Wurden die sauren Mischungen nachträglich alkalisch gemacht, so wandelte sich das Glycogen in Zucker um.

War durch diese Versuche der hemmende Einfluss, welchen auch die geringsten Säuremengen auf die Wirkung des

Leberferments haben, sichergestellt, so lag die Vermuthung nahe, dass auch die Kohlensäure die Umsetzung des Glycogens in Zucker hindere. Würde diese Vermuthung richtig sein, so liesse sich daraus bei dem überaus reichlichen Gehalt der Leber an venösem Blut die schnelle Umsetzung des Glycogens *post mortem* aufs einfachste erklären. Ferner würden sich daraus auch für gewisse Fragen in der Pathologie der Zuckerharnruhr gewisse Anhaltspunkte ergeben, auf welche näher einzugehen, hier indess nicht der Ort ist.

Versuche mit Leberbrei, durch welchen Kohlensäure geleitet wurde, misslangen. Als wir aber Glycogenlösungen mit Leberferment länger in der oben angegebenen Verdünnung in der Weise mit Kohlensäure in Verbindung brachten, dass wir mit dieser Mischung getränkte Glaswolle in Cylinder aufhingen, welche mit sorgfältig gewaschener Kohlensäure angefüllt waren, so liess sich die Umsetzung des Glycogens in einer Reihe von Fällen so lange sistiren, als die atmosphärische Luft sorgfältig abgeschlossen blieb. Indessen war dieses Resultat kein constantes.

Diese von uns gemeinsam geführten Untersuchungen wurden durch die Wegberufung des einen von uns unterbrochen. Da zur Zeit eine gemeinsame Fortführung der Versuche nicht möglich ist, wir aber glaubten, dass die Resultate derselben nach mancher Richtung nicht ganz uninteressant sein dürften, haben wir uns zur Veröffentlichung in der vorliegenden Form entschlossen, behalten uns aber die Verfolgung der einzelnen Punkte vor, welche wir oben als nicht vollkommen sichergestellt bezeichnet haben.

---

## 192. Jos. Boehm: Ueber die Function des Kalkes bei Keimpflanzen der Feuerbohne.

Mit der Untersuchung über die organische Leistung einiger Aschenbestandtheile höherer Pflanzen beschäftigt, kam ich bald zur Ueberzeugung, dass, um hiebei zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen, vorerst die Frage zu entscheiden ist, ob die mineralischen Nährstoffe nur zur Bildung von organischer Substanz dienen, oder auch beim Aufbaue des Zellleibes aus bereits assimilirten Nährstoffen betheiligt sind.

Zur Beantwortung dieser Frage erschien die Thatsache, dass aus grossen und kleinen Feuerbohnen und aus solchen, bei denen ein Samenlappen entfernt wurde, unter normalen Verhältnissen Pflanzen gezogen werden können, die sich an Ueppigkeit durchschnittlich nicht von einander unterscheiden, den Weg zu weisen. Falls die Aschenbestandtheile zur Umbildung der organischen Substanz in Theile des Pflanzenleibes nothwendig sind, wäre es wohl zu vermuthen, dass

möglicherweise in den Samen, welche bekanntlich relativ arm sind an jenen mineralischen Stoffen, die in den vegetativen Organen in grosser Menge vorhanden sind, zwischen diesen und den organischen Baustoffen ein physiologisches Missverhältniss bestehen würde. Sollte sich dies bestätigen, so würden sich die weiteren Fragen und die Methoden zu deren Beantwortung von selbst ergeben.

Die Resultate und Schlüsse, zu denen ich bei diesbezüglichen Untersuchungen gelangte, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1) Die in destillirtem Wasser gezogenen Keimpflanzen von *Phaseolus multiflorus* sterben früher oder später, jedenfalls aber von dem völligen Verbrauche der Reservenahrung durch Erschlaffung und Verschrumpfung des Stengels unterhalb der Endknospe. Einem gleichen Schicksale verfallen die etwas weiter entwickelten Primordialblätter.

2) Dieses Absterben wird durch verschiedene Kalksalze (nicht aber durch Chlorcalcium) verhindert.

3) Der Kalk kann durch keine andere Base ersetzt werden, kohlensaure Magnesia für sich wirkt geradezu schädlich.

4) Bohnenkeimpflanzen, welche gleichzeitig und in denselben Gefässen in destillirtem Wasser gezogen werden, sterben unter obigen Erscheinungen in sehr verschiedenen Entwicklungsstadien; die einen schon, nachdem der Stengel kaum die Länge von 2 bis 3 Ctm. erreicht hat, andere erst, nachdem sie sich bis auf 30 bis 40, ja selbst 50 Ctm. gestreckt haben. Das Samengewicht ist hierbei nicht massgebend.

5) Die Ursache dieses verschiedenzeitigen Absterbens der Bohnenkeimpflanzen gleicher Kultur in destillirtem Wasser ist eine individuelle, offenbar durch den verschiedenen Kalkgehalt der Samen bedingt.

6) Die Aschenbestandtheile von in destillirtem Wasser gezogenen Pflanzen sind nicht geringer, als die der gleichartigen Blätter der bei Kalkzufuhr kultivirten Schwesterpflanzen.

7) Der Kalk spielt bei der Umbildung der organischen Baustoffe in Formbestandtheile des Pflanzenleibes dieselbe wichtige Rolle, wie bei der Metamorphose der Knorpel in Knochen.

8) Der Kalk ist bei der Bildung von Stärke aus Kohlensäure völlig belanglos. Grüne, amylumfreie Primordialblätter, deren Stiele bereits einschrumpften, in denen somit sicher kein disponibler Kalk vorhanden war, bildeten unter sonst günstigen Bedingungen schon während 3 bis 5 Minuten unverkennbare Stärkespuren und waren nach halbstündiger Versuchsdauer ganz damit erfüllt.

9) Bei den in destillirtem Wasser gezogenen Bohnenkeimlingen tritt eine höchst merkwürdige Stockung der Stärkeleitung von den Cotylen zur Stengelspitze auf. Während bei vergeilten Pflanzen,

welche auf kalkhaltiger Unterlage gezogen wurden, die oberen Theile der gegen 40 bis 50 Ctm. langen Stengel nach Behandlung mit Kalilauge, Wasser, Essigsäure und Jod ganz schwarz werden, und die unteren bei noch ganz prallen Cotylen nur im Stärkeringe Amylum führen, ist gerade das Umgekehrte der Fall bei in kalkfreien Flüssigkeiten gezogenen Bohnen. Die Stärke bleibt in den Mark- und Rindenzellen des ersten Internodiums angesammelt.

10) Die Rolle, welche der Kalk bei dem Transporte der Stärke aus den Reservekammern zu den natürlichen Verbrauchsstätten spielt, ist bisher völlig räthselhaft.

---

## 193. H. Hlasiwetz: Ueber die Identität der Pyrogentisinsäure und des Hydrochinon's.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Zu der im letzten Heft dieser Berichte S. 535 von Ladenburg ausgesprochenen Vermuthung über die Identität dieser beiden Verbindungen sei mir zu bemerken erlaubt, dass eben jene Gewissenhaftigkeit, die mir Ladenburg zuzugestehen so freundlich ist, es verbot, diese Vermuthung, die ja so nahe lag, als Gewissheit hinzustellen, so lange nicht experimentell festgestellt war, dass die Eigenschaften derselben in allen Stücken übereinstimmen.

Wir haben (Habermann und ich) nicht ohne Aufwand an Zeit und Mühe uns seitdem vergewissert, dass das Hydrochinon nicht einen von den in der Literatur bisher angegebenen, sondern jenen Schmelzpunkt hat, den wir für die Pyrogentisinsäure fanden (169°), und jetzt erst glauben wir beide Verbindungen als identisch erklären zu dürfen.

(Ich habe hierüber auch schon lange vor dem Erscheinen der Abhandlung Ladenburg's in der K. Akademie sowohl als im hiesigen physikalisch-chemischen Verein vortragsweise berichtet.)

Im Zusammenhange mit dieser Thatsache könnte man jetzt auch die Gentisinsäure mit der Oxysalicylsäure ohne weiteres für identisch zu erklären geneigt sein.

So wahrscheinlich das sein mag, so gestatten, scheint mir, die Differenzen der vorliegenden Angaben über beide Säuren so wenig, wie früher die bei der Pyrogentisinsäure und dem Hydrochinon eine bestimmte Behauptung ohne eine erneuerte Untersuchung auch der Oxysalicylsäure auszusprechen.

Eine solche hat Hr. H. Fischer bereits in meinem Laboratorium begonnen, und wir werden unser, am Schluss der Abhandlung über das Gentisin gegebenes Versprechen, auf alle diese Verbindungen ausführlich zurückzukommen, hoffentlich bald einlösen können.

Wien, 2. Mai 1875.

---

## 194. J. Piccard: Ueber Binitrokresole.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Mit der Bezeichnung von „Saffransurrogat" kam mir von einem Zwischenhändler ein zinnoberrothes Pulver in die Hände, welches an einigen Orten der Schweiz zum Gelbfärben der Milch, der Butter und des Käses angewandt wird. Da ein Farbentechniker, an welchen ich mich gewandt, über die Natur dieses Präparates keine Auskunft geben konnte, (die Arbeit von Wichelhaus, diese Ber. VII, 176, war mir noch nicht bekannt) und dasselbe, sowohl wegen dieser Anwendung als wegen seiner charakteristischen Eigenschaften, mir interessant genug erschien, unterzog ich es einer genauen Prüfung. Wenige Krystallisationen aus seiner intensiv gelb gefärbten, wässrigen Lösung genügten, um daraus circa 80 pCt. eines in dunkelrothen, chromsäureähnlichen Nadeln krystallisirenden, gut individualisirten Stoffes zu erhalten, welcher sich als das Kaliumsalz einer organischen, bei 84° schmelzenden Nitroverbindung herausstellte:

| | Gef. für das Kaliumsalz. | Berechnet nach $C_7H_5KN_2O_5$. | Gef. für die freie Säure. | Berechnet nach $C_7H_6N_2O_5$. |
|---|---|---|---|---|
| C | 35.61 | 35.58 | 42.77 | 42.43 |
| H | 2.49 | 2.12 | 3.46 | 3.03 |
| K | 16.62 | 16.56 | — | — |
| N | 12.20 | 11.86 | 14.23 | 14.14 |
| O | — | 33.88 | — | 40.40. |

Der Stoff war somit nichts Anderes als ein Binitrokresol

$$C_6H_2(NO_2)^2\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$$

Beim Durchsehen der darauf bezüglichen Literatur ergab sich ferner, dass es offenbar dasjenige Binitrokresol ist, welches Beilstein und Kreusler[1]) bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol (Schmelzp. 85°), Martius und Wichelhaus[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin (84°), Wichelhaus[3]) aus dem belgischen „Goldgelb" (82°), wahrscheinlich auch Armstrong und Field aus Kresolsulfosäuren (82° und 85.5°) erhalten haben. Dasselbe stellt in reinem Zustande graugelbliche, zarte Nadeln dar, welche bei 83—84° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmelzen; mit Kalium liefert es schöne, dunkelrothe, mit Silber ebenfalls rothe, mit Baryum gelbe, schwerlösliche Krystalle.

Ein zweites Binitrokresol ist nach Martius und Wichelhaus der Hauptbestandtheil des sogenannten „Victoriagelb". Es unter-

[1]) Jahresbericht 1866, 360.
[2]) Diese Berichte II, 206.
[3]) Diese Berichte VII, 176.

scheidet sich vom ersten durch die gelbe Farbe des Silber- und namentlich des Kalisalzes, sowie durch seinen hohen Schmelzpunkt von 109—110°. Diese letztere Angabe wird von Martius und Wichelhaus nachdrücklich betont und von Wichelhaus in einer späteren Arbeit wiederholt; es ist somit kein Grund vorhanden, an der Richtigkeit derselben zu zweifeln.

Von diesem zweiten Isomeren enthielt mein Saffransurrogat garnichts, wohl aber neben dem rothsalzigen circa 15 pCt. eines neuen gelbsalzigen, bei 86° schmelzenden Binitrokresols.

Weil etwas löslicher, bleibt das gelbe Kalisalz dieses dritten Isomeren nach der Krystallisation des rothen in der Mutterlauge; doch tritt bei weiterer Concentration ein Punkt ein, wo Löslichkeits- und Mengenverhältnisse der Art sind, dass beide Salze gleichzeitig krystallisiren und auf diese Weise unmöglich weiter getrennt werden können; unter dem Mikroskop unterscheidet man ganz deutlich die grossen, dunkelrothen Nadeln des einen von den kleineren, flachen, fast farblosen des anderen. Durch wiederholtes Schlämmen kann man einen weiteren Schritt thun; der geschlämmte Theil ist zwar noch lange nicht rein, aber er enthält alsdann die beiden Salze in einem solchem Verhältniss, dass von nun an das gelbe, weil vorherrschend, herauskrystallisirt, während das rothe, quantitativ zurücktretend, in der Mutterlauge bleibt. Viel sicherer als durch Schlämmen erreicht man das nämliche Ziel, indem man die Hauptmasse der rothsalzigen Verbindung als schwerlösliches Barytsalz wegschafft. Die verdünnte Lösung des Gemenges wird zu diesem Behufe mit Chlorbaryum heiss versetzt. Was sich in der Hitze niederschlägt, besteht vorzugsweise aus der rothen Modification; beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch aus, und was schliesslich in Lösung bleibt, enthält die gelbe in einem so günstigen Verhältnisse, dass nach der Wiederüberführung in Kaliverbindungen (Fällen mit Salzsäure und Auflösen in Kalilauge) wenige Krystallisationen genügen, um das gelbe Salz vom rothen gänzlich zu befreien. Zur Entfernung von den öligen Produkten, welche Duclos[1]) erhalten hatte und welche übrigens im vorliegenden Saffransurrogat fast gänzlich fehlen, kann die Substanz noch aus Alkohol umkrystallisirt werden.

In diesem Zustande stellt sie grosse, hell- und reingelbe Nadeln dar, welche bei 86° zu einer ebenfalls hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Alle Salze sind schön krystallisirt. Die goldgelbe Barytverbindung ist viel löslicher als die entsprechende der rothsalzigen Modification; das Silbersalz ist orangegelb; das Kalisalz besteht aus kleinen, tafelartigen Nadeln, welche in Suspension die gelbe Farbe und den schillernden Glanz des Jodbleies zeigen. Dieses Kalisalz scheint 1 Molekül Kry-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CIX, 135.

stallwasser zu enthalten; nach 6tägigem Trocknen über Schwefelsäure gaben zwei verschiedene Präparate bei 110° noch 5.5 und 5.7 pCt. = 0.8 Molekül Wasser ab; zwei Kaliumbestimmungen ergaben 16.80 und 16.46 pCt. K; eine Stickstoffbestimmung 11.96 pCt. N; berechnet: 16.56 K, 11.86 N.

Ich habe dieses dritte isomere Binitrokresol (86°) mit dem im Uebrigen nahverwandten von Martius und Wichelhaus (109 bis 110°) nicht vergleichen können, und es sind Schmelzpunktsbestimmungen erfahrungsgemäss nur mit Vorsicht zu benutzten. Nichtsdestoweniger darf ihre Verschiedenheit sicher behauptet werden. Einerseits lautet die Angabe von Martius und Wichelhaus zu bestimmt, um angezweifelt werden zu können, anderseits darf ich, da meine ganze Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gerichtet war, für die absolute Reinheit meiner Substanz und für die Richtigkeit meiner Bestimmung unbedingt und unbedenklich einstehen. Nach unzählig wiederholter, fractionirter Fällung, theilweiser Auflösung und Krystallisation sowohl der Salze als der reinen Säure, unter den verschiedensten Bedingungen und mit allen möglichen Varianten, blieb der Schmelzpunkt constant 24° niedriger als beim ebenfalls gelbsalzigen Binitrokresol von Martius und Wichelhaus.

Während also Hr. Wichelhaus aus einer vergleichenden Zusammenstellung der Eigenschaften aller beschriebenen Binitrokresole zum Schlusse gelangte, dass nicht mehr als zwei Isomere bisher gekannt waren, muss nach vorliegender Mittheilung zwischen beide ein drittes eingeschaltet werden, welches im Schmelzpunkt dem ersten, in Farben- und Löslichkeitsverhältnissen dem zweiten am nächsten steht. Nur vom ersten sind Entstehungsweisen bekannt.

Universitätslaboratorium Basel, 9. Mai 1875.

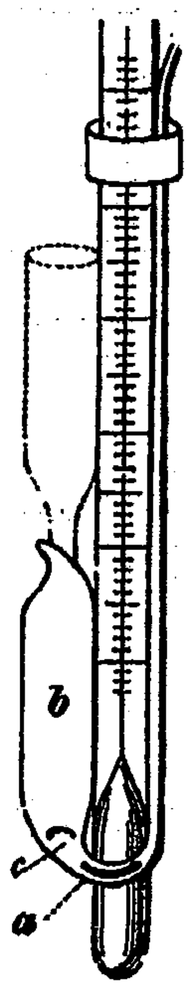
---

## 195. J. Piccard: Zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchung habe ich die verschiedenen Arten der Schmelzpunktbestimmung an bekannten Körpern geprüft und mich überzeugen können, dass sie nicht selten an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Das gewöhnliche Verfahren, welches darin besteht, dass man die Capillarröhre, in welcher die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und in ein Wasser-, Oel- oder Paraffinbad taucht, und den Augenblick beobachtet, wo die Masse, welche im festen Zustande undurchsichtig war, eben durchsichtig wird, bietet den grossen Nachtheil, auf einer blossen Nüanceänderung zu beruhen. In einem klaren Wasserbad, bei günstigem Lichte und mit guten Augen beobachtet, ist dieser Augenblick der Farbenänderung

für die meisten Substanzen sehr scharf. Liegt hingegen der Schmelzpunkt sehr hoch, ist das Paraffinbad durch wiederholten Gebrauch gefärbt und trübe, ist das Auge durch das gleichzeitige Anstarren des Quecksilberfadens und der Substanz schon ermüdet, nimmt ferner die Substanz, wie mir auffallende Beispiele bekannt sind, vor dem Schmelzen eine durchschimmernde Beschaffenheit oder eine dunkle Farbe an, so sind in ungünstigen Fällen Beobachtungsfehler von 10 — 20° keine Unmöglichkeit. Es kann deshalb zuweilen erwünscht sein, das gewöhnliche Criterium des Schmelzens, nämlich das Durchsichtigwerden durch ein anderes weit sichtbareres Indiz zu ersetzen, nämlich durch eine rasche Bewegung.




Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2 — 3 Ctm. vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillarisch ausgezogen und an dieser Stelle Uförmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so dass sich unten an der Biegung, da wo die Röhre anfängt capillar zu werden, ein kleiner Pfropfen (*a*) bildet; dann schmilzt man den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und lässt den dünnen langen Schenkel offen. Ueber der Substanz befindet sich nun ein grosser Luftbehälter (*b*). Man befestigt mit einem Kautschuckring die Capillarröhre an's Thermometer, so dass die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Paraffinbades zu stehen kommt, und erhitzt das Bad im Becherglase unter Umrühren. In dem Augenblick, wo die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Capillarröhre hinaufgeschnellt. Die Bewegung ist so plötzlich, dass die Beobachtung an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieses durch Erweichen der Substanz vor dem eigentlichen Schmelzen geschieht, weil an dieser Stelle die Röhre conisch ist und der Pfropfen durch den Druck nur fester hineingepresst wird; eher ist zu erwarten, dass das Steigen erst nach vollständig erfolgtem Schmelzen eintritt, darum fallen die Resultate eine Kleinigkeit zu hoch aus, wenn man zu viel Substanz und eine zu weite Capillarröhre nimmt. Es ist durchaus nothwendig, dass die Substanz in ihrer ganzen Masse auf einmal schmilzt. Der einzige Fall, wo dieses Verfahren nicht ohne Weiteres anwendbar ist, zeigt sich bei denjenigen Substanzen, welche beim Erstarren sich stark zusammenziehen: der Verschluss der Capillarröhre ist alsdann undicht und die Luft des Behälters kann sich ungehindert aus-

dehnen; beim Schmelzen tritt nur unbedeutende Steigung ein. Sollte man diese Gefahr befürchten, so würde ein Tröpfchen Quecksilber (*o*) im weiten Schenkel derselben gänzlich vorbeugen.

Bei hoch schmelzenden oder gefärbten Substanzen hat sich die Methode als sehr zweckmässig erwiesen; in anderen Fällen kann sie als willkommene Controlle benutzt werden.

Basel, Universitätslaboratorium, 9. Mai 1875.

---

## 196. C. Liebermann: Notiz über Nitronaphtol.

(Eingegangen am 13. Mai.)

In der letzten Nummer dieser Zeitschrift (Seite 625) berichtet Hr. Fuchs aus Baeyer's Laboratorium, dass er aus dem $\alpha$-Naphtol zwei isomere Nitrosonaphtole erhalten habe, welche durch Oxydation mit Salpetersäure beide in das bekannte bei 138° schmelzende Binitronaphtol übergehen. Dies veranlasst mich, eine bestätigende Beobachtung mitzutheilen, welche ich vor einiger Zeit in Fortsetzung der Versuche über die $\alpha$- und $\beta$-Naphtalinderivate mit dem von Dittler und mir [1]) aufgefundenen bei 128° schmelzenden Nitronaphtol gemacht habe. Dasselbe geht nämlich beim Behandeln mit Salpetersäure (am besten durch Lösen in viel absolutem Alkohol und Aufkochen nach Zusatz des Doppelten der berechneten Menge starker Säure) ebenfalls in das Binitronaphtol von 138° Schmelzpunkt über, gerade wie sein bei 164° schmelzendes Isomeres. Die Ausbeute ist fast quantitativ und das in langen, dicken Nadeln krystallisirende Binitronaphtol sofort rein (gef. 11.81 pCt. N ber. 11.97 pCt.).

Zur Feststellung der Identität des so erhaltenen Binitronaphtols mit dem gewöhnlichen wurden ferner die Ammoniak- und Kalksalze beider verglichen und äusserlich identisch gefunden. Für letzteres Salz giebt Martius [2]) 3 Mol. $H_2O$ (auf die Formel $C_{10}H_5(NO_2)_2OCa$) an, während ich für das aus Nitronaphtol 128° entstehende Binitronaphtolcalcium, nach mehrtägigem Stehen desselben im Exsiccator nur 2 Mol. $H_2O$ (gef. 12.8 pCt.) fand. Es zeigte sich aber bald, dass der Grund der Verschiedenheit nur auf der schon im Exsiccator stattfindenden Wasserabgabe beruht. Das Kalksalz des gewöhnlichen Binitronaphtols — welches übrigens nur bei langsamem Erkalten in orangegelben Nadeln, bei schnellerem in gleich zusammengesetzten orange Plättchen erhalten wird — verliert nämlich beim Stehen im Exsiccator unter Rothwerden wochenlang stark an Gewicht, bis es fast wasserfrei geworden sei.

---

[1]) Diese Berichte VII, 248.
[2]) Jahresber. f. 1867, 721.

Der Uebergang der beiden aus Acetnaphtalid durch Nitriren u. s. w. gleichzeitig entstehenden Nitronaphtole von 164 und 128° Schmelzpunkt in dasselbe Binitronaphtol (138°), ist deshalb wichtig, weil er zeigt, dass beide, was bisher nur für das Nitronaphtol 164° bekannt war, die Nitro- und die Hydroxylgruppe in demselben Kern enthalten. Um dies noch directer für das Nitronaphtol 128° zu beweisen, habe ich letzteres durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure in Phtalsäure zu verwandeln gesucht und dabei relativ bedeutende Mengen dieser Säure erhalten. Da nun wegen der früher nachgewiesenen Einheitlichkeit des als Ausgangspunkt dienenden Acetnaphtalids auch die Stellung des Hydroxyls in beiden Mononitroverbindungen die nämliche ($\alpha$) ist, so muss die Isomerie derselben auf der verschiedenen Stellung der Nitrogruppe beruhen. Da diese in dem bei 164° schmelzenden Nitronaphtol in der Stellung der Nitrogruppe des gewöhnlichen Nitronaphtalins ($\alpha$) sich befindet, so muss die Nitrogruppe des Nitronaphtols 128° in der des bisher unbekannten Nitronaphtalins, d. h. in der Stellung der $\beta$-Derivate des Naphtalins stehen.

Fuchs erhielt bei gelinder Oxydation seines weissen Nitrosonaphtols das bei 164° schmelzende Nitronaphtol; das gelbe Nitrosonaphtol ergab ihm unter denselben Bedingungen ein Nitronaphtol von 127° Schmelzpunkt. Letzteres ist auch den übrigen angegebenen Eigenschaften nach offenbar mit meinem Nitronaphtol 128°, dessen Existenz Fuchs unbekannt geblieben zu sein scheint, identisch.

Demnach entsprechen die beiden von Fuchs entdeckten Nitrosonaphtole zwei bereits bekannten Nitronaphtolen und es gehören zusammen:

| | |
|---|---|
| $\alpha$-Nitroso $\alpha$-Naphtol (weiss) Schmp. 175—185° | $\beta$-Nitroso $\alpha$-Naphtol (gelb) Schmp. 145—150° |
| $\alpha$-Nitro $\alpha$-Naphtol Schmp. 164° | $\beta$-Nitro $\alpha$-Naphtol Schmp. 128°. |
| Naphtochinon. | — — — |

Bezüglich der Salze des Nitronaphtols 128° erwähne ich, dass das Ammoniaksalz aus heisser, wässriger Lösung in orangerothen Nadeln ausfällt. Das durch Kochen mit $BaCO_3$ erhaltene Bariumsalz krystallisirt in glänzend rothen Nadeln, welche die Zusammensetzung $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}N\\O\end{matrix}O_2\right]_2 Ba + 3H_2O$ besitzen. (Gef. 9.1 und 9.1 pCt. $H_2O$ ber. 9.5 pCt.; Ba Gehalt der wasserhaltigen Verbindung gef. 24.2 ber. 24.2 pCt. der bei 145° getrockneten wasserfreien gef. 26.2 ber. 26.7 pCt.) Diese Krystalle werden bei 110° braunroth mit grünem Flächenschimmer; selbst beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich das Salz nur langsam.

## 197. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Derivate der Alphatoluylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. Mai.)

Seit längerer Zeit bin ich mit der Untersuchung des Phenylaethylamins ($C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - NH_2$) und des der Alphatoluylsäure entsprechenden Phenylaethylalkohols $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 . OH$ beschäftigt. Der Weg, auf welchem ich das Amin darstellen wollte, war einerseits der, direct Wasserstoff an das Benzylcyanid zu addiren, andererseits war Aussicht vorhanden, durch Reduction einer etwaigen Schwefelwasserstoffverbindung des Cyanids zu der Base zu gelangen. Die Bildung des Alkohols aus dem Amin vermittelst salpetriger Säure war nicht sehr wahrscheinlich, auch das Chlorid oder Anhydrid der Alphatoluylsäure zu reduciren, erschien vorläufig nicht empfehlenswerth; leichter konnte dagegen eine Reduction ihres Amides zum Ziele führen.

Da das eben erschienene Aprilheft der Gazette Chimica S. 124 einige Notizen der Herren Colombo und Spica enthält, welche meine Resultate zum Theil nahe berühren, so sehe ich mich veranlasst, einen Theil derselben schon jetzt mitzutheilen, um mir das Recht zur weiteren Fortsetzung meiner Arbeit zu wahren.

Das Benzylcyanid, mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung behandelt, nimmt sehr langsam Wasserstoff auf. Die dabei erhaltene Base, das

Phenylaethylamin, $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 . NH_2$, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist, stellt kleine, weisse, in Wasser wenig, in Aether ungemein lösliche Blättchen von charakterischem Geruche dar. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt stark basische Eigenschaften und zieht Kohlensäure aus der Luft an; mit Salzsäure verbindet es sich unter Wärmeentwicklung.

Das salzsaure Phenaethylamin, $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 . NH_2 . HCl$, bildet schöne, weisse, lanzettförmige Kryställchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Platinchloridverbindung erscheint unter dem Mikroskope in gelben Blättchen; sie lässt sich aus heissem Wasser und heissem Alkohol umkrystallisiren und giebt Zahlen, welche zu der Formel $[C_6H_5 - CH_2 - CH_2 . NH_2, HCl]_2 PtCl_4$ stimmen (berechnet 30.13 pCt., gefunden 29.60 pCt. Pt.).

Es war zu erwarten, dass Schwefelwasserstoff ein Sulfamid nach Art des Thiobenzamids von Cahours liefern würde. In eine alkoholische Lösung des Benzylcyanids wurde unter Zusatz von etwas $NH_3$ Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach achttägigem Stehen scheiden sich beim Concentriren der Flüssigkeit grössere Mengen hellgelber, verfilzter Nadeln aus; ausser diesen wurden

aus der Mutterlauge dicke, farblose Prismen gewonnen. Die Verbindungen erwiesen sich beide als schwefelhaltig.

Die erste derselben bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne, weisse, zolllange Nadeln; sie ist in kaltem Wasser und in Alkohol nicht sonderlich, in warmem Wasser sehr leicht löslich. Bei etwa 160° beginnt sie sich zu zersetzen, indem die Nadeln sich gelb bis braun färben; bei 197—198° schmilzt sie dann unter Aufkochen zu einer schwarzen Masse; auf dem Platinblech verbrennt sie dabei mit russender Flamme unter Hinterlassung eines Harzes.

Die wässrige Lösung fällt Metallsalze; durch KHO wird die Substanz zersetzt und es bildet sich Benzylcyanid und Schwefelkalium. Eine Schwefelbestimmung ergab 20.80 pCt. S.

Die zweite Verbindung krystallisirt in dicken, anscheinend triklinen Prismen. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff. Die wässrige Lösung zersetzt Metallsalze schnell unter Abscheidung des Schwefelmetalls; beim Erhitzen mit Kali scheint kein Nitril gebildet zu werden.

Ueber die Constitution der beiden Verbindungen will ich mich noch nicht näher aussprechen; vielleicht kommt ersterer die Formel

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C \begin{cases} \equiv NH \\ \diagdown SH \end{cases},$$

letzterer die Formel $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CS.NH_2$ zu.

Zur Bildung des Phenaethylalkohols $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CH_2OH$ will ich schon einige Bemerkungen machen, die die Darstellung des Amids der Alphatoluylsäure betreffen.

Bei der Einwirkung von Wasser auf Benzylcyanid in der nur zur Amidbildung, nicht zur Verseifung theoretisch nöthigen Menge war es zweifelhaft, ob die Gruppe $\cdots C \equiv N$ in die Gruppe $\cdots \overline{C \equiv ON} \equiv H_2$ übergehen, oder ob das Cyanid zur Hälfte unverändert bleiben, zur Hälfte in alphatoluylsaures Ammoniak verwandelt werden würde. Der Versuch ergab, dass beim Erhitzen von gleichen Molekülen Benzylcyanid und Wasser auf 250° das Amid der Alphatoluylsäure (Phenylacetamid, $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CO.NH_2$) gebildet wird; dasselbe ist bereits von Strecker[1]) und von Weddige[2]) beschrieben worden; es bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 154—154¼°. Ich habe dieses Amid auch durch Einwirkung von alkoholischem und von wässrigem Ammoniak auf den Aethyläther der Alphatoluylsäure erhalten; es bildet sich sehr langsam bei gewöhn-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 118, 56.
[2]) Städel, Jahresber. 1873, S. 324.

licher Temperatur, schnell jedoch beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 140—150°. Ausserdem entsteht hierbei in kleinerer Menge α-toluylsaures Ammoniak.

Colombo und Spica haben die zweite von mir beschriebene Schwefelverbindung, deren Krystallform und Schmelzpunkt sie angeben, ebenfalls aus Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff erhalten; die Bildung des ersten Körpers scheint ihnen entgangen zu sein, vermuthlich weil sie das Reactionsprodukt mit Wasser gefällt haben. Sie haben die Verbindung dann mit Zink und Salzsäure reducirt und auf die Weise zwar nicht die freie Base, aber das salzsaure Salz und das Chloroplatinat des oben beschriebenen Phenaethylamins (*amnina alfatoluica*) dargestellt.

Die Eigenschaften derselben stimmen ganz mit den von mir oben angegebenen überein.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieser Körper beschäftigt und werde demnächst der Gesellschaft weitere Mittheilungen vorlegen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, den 12. Mai 1875.

---

# Correspondenzen.

## 198. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 3./15. April 1875.

Die HHrn. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten, dass sie aus m $C_6H_4Cl_2$ Chlornitroanilin $C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$ in gelben Nadeln erhalten haben. Letztere schmelzen bei 124°—125°, die Acetylverbindung schmilzt bei 115°. Durch Reduction geht dieses Chlornitroanilin in $C_6H_3Cl(NH_2)_2$ über, welches bei 72° schmilzt.

Bei der Reduction des Dichlornitrobenzols $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp. 33°) erhielt man das gewöhnliche Dichloranilin (Schmelzp. 63°) und die Acetylverbindung, die bei 142° schmilzt.

$C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$ (Schmelzp. 124—125°) giebt mit salpetriger Säure p $C_6H_4Cl(NO_2)$.

o Chloracetanilid (Schmelzp. 87—88°) giebt beim Nitriren $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$, das bei 117—118° schmilzt, seine Acetylverbindung schmilzt bei 153—154°. Durch salpetrige Säure wird es in p $C_6H_4Cl.NO_2$ übergeführt

Dichlorphenol (Schmelzp. 42—43°, Siedep. 213—214°) giebt mit $PCl_5$ gewöhnliches Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ (Schmelp. 16°, Siedep. 213°). Es wurden dargestellt die Sulfosalze des Trichlorbenzols, ferner $C_6H_2Cl_3(NO_2)$ (Schmelzp. 58°) und $C_6H_2Cl_3NH_2$ (Schmelzp. 93—94°).

$C_6 H_3 Cl_2 (NO_2)$ aus $o C_6 H_4 Cl_2$ giebt $C_6 H_3 Cl_2 (NH_2)$, (Schmelzp. 71.5°, Siedep. bei 272°). seine Acetylverbindung schmilzt bei 120.5°.

Hr. E. Wroblewsky hat das Acetometabromparatoluidin nitrirt und die Acetylgruppe entfernt. Das erhaltene Bromnitrotoluidin wurde in Bromnitrotoluol verwandelt, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Bromtoluidin gab. Darauf wurde Brom durch H ersetzt und Hr. Wroblewsky erhielt dann Metatoluidin. Dieses Metatoluidin wurde in Metabromtoluol verwandelt und letzteres zu einer bei 154° schmelzenden Säure oxydirt. Auf diese Weise sind die Bromtoluole von folgender Struktur erhalten worden: 1:3 und 1:5, die beide vollständig identisch sind. Diese Thatsache bestätigt die Theorie Kekulé's über die Struktur der Benzolderivate.

Hr. D. Mendelejeff verliest eine Abhandlung des Hrn. Setschenoff, betreffend die Absorbtion der $CO_2$ durch Lösungen der Natriumsalze. Hr. Setschenoff theilt die Salze hinsichtlich ihres Verhaltens zu $CO_2$ in zwei Gruppen. Die Salze der ersten Gruppe verhalten sich indifferent zu $CO_2$ (z. B. Na Cl), die zweite Gruppe hingegen enthält Salze, welche die $CO_2$ chemisch binden (z. B. $Na_2 CO_3$). Bei indifferenten Salzlösungen findet man, dass mit zunehmender Concentration die Lösung des Gases abnimmt und die Absorption überhaupt nach dem Daltonschen Gesetze erfolgt. Im andern Falle wächst die absorbirte Menge $CO_2$ mit zunehmender Concentration der Lösungen. Eine Abweichung vom Gesetze Daltons findet darin statt, dass diese Grösse langsamer wächst als der Druck. Diese Regeln erfahren jedoch mannigfache Abänderungen. Die $CO_2$ wird chemisch gebunden von folgenden Natriumsalzen, die nach abnehmendem Absorptionsvermögen hier aufgeführt sind. Neutrales Natriumcarbonat, neutrales Natriumphosphat, Natriumborat, neutrales Natriumcitrat, neutrales Natriumoxalat. Das letztere Salz bildet einen Uebergang zur anderen Gruppe, indem hier die Lösung der $CO_2$ von der Concentration der Flüssigkeit fast unabhängig ist. Verfasser veranschaulicht die Absorption von $CO_2$ in Lösungen verschiedener Concentrationen durch Curven und kommt zu folgenden Resultaten. Jede Curve eines die $CO_2$ chemisch bindenden Salzes geht aus zwei anderen Curven hervor, von denen eine den Gang der chemischen Absorption der $CO_2$ angiebt, die andere die Absorption nach dem Gesetze Daltons. Ueberall wo die $CO_2$ von Salzlösungen bis zur Bildung von Bicarbonat absorbirt wird (für $Na_2 CO_3$), muss die Absorptionscurve eine gerade aufsteigende sein. Bei den andern Salzen muss mit Verstärkung der Concentration der Salzlösungen die Curve aufsteigend sein und wird eine mehr oder weniger ausgebildete Form haben. Die Absorptionscurve der indifferenten Salze muss sich mehr oder weniger nach unten richten. $NH_4 NO_3$ und $NH_4 Cl$ haben sehr abschüssige

Curven. Diese Lösungen binden die $CO_2$ nach dem Daltonschen Gesetze. Beim Auflösen dieser Salze in Wasser werden grosse Mengen Wärme gebunden, was bekanntlich in Verbindung steht mit ihrer Dissociation, und diese Eigenschaft besagter Salze erklärt auch die bedeutende Kohlensäureabsorption derselben.

Hr. G. Barsilowsky hat ein neues Azoderivat des Toluols erhalten. Hr. Barsilowsky fand schon früher, dass bei der Oxydation des krystallinischen Toluidins mittelst $KMnO_4$ sich ausser dem Azotoluol eine geringe Menge eines rothen Körpers bilde, der dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Azotoluol besitzt. Diese Substanz kann besonders gut aus kochendem Benzol in rubinrothen Krystallen erhalten werden. Aus dieser Verbindung erhielt Verfasser das Hydrazotoluol und das Trinitroazoxytoluol. Die erstere Verbindung erhält man beim Behandeln des rothen Körpers mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr bald röthet. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{16}N_2$. Das Hydrazotoluol muss im luftfreien Raume getrocknet werden, es löst sich leicht in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, und krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Die Krystalle müssen schnell von der Flüssigkeit getrennt werden, da sie sich sonst röthen, d. h. in Azotoluol zurückverwandelt werden. In trocknem Zustande ist das Hydrazotoluol ziemlich beständig, schmilzt bei 170—172°, röthet sich jedoch dabei. Erhitzt man die Azoverbindung mit rauchender concentrirter $HNO_3$, so erhält man das Trinitroazoxyltoluol $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$, welches man beim Abdampfen der Salpetersäure in gelben Blättchen erhält, die nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Hr. N. Remi hat sich mit der Darstellung des Dibromessigsäureäthyläthers aus Bromal beschäftigt. Er behandelt Bromal mit KCy und Alkohol. Die Reaction zwischen den angewandten Präparaten erfolgt vollständig in derselben Richtung, wie Wallach sie für das Chloral nachgewiesen hat. Während der Reaction scheidet sich eine grosse Menge Blausäure ab. Zu dem erhaltenen Produkt wird eine genügende Menge Wasser gesetzt, wo sich dann eine schwere, ölige Schicht abscheidet. Dieser Aether $C_2HBr_2O_2(C_2H_5)$ siedet bei 192—195° ohne jegliche Zersetzung, erleidet jedoch eine geringfügige Veränderung beim Stehen im Sonnenlicht.

Hr. N. Zinin berichtet über einige Derivate des Lepidens. Früher hat Hr. Zinin gefunden, dass das nadelförmige Oxylepiden beim Ueberhitzen in zwei isomere Verbindungen zerfällt. Sehr leicht geschieht dieses Zerfallen, wenn man den Körper mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge 12 Stunden hindurch an einem aufsteigenden Kühler erhitzt. Aus 20 Gr. nadelförmigen Oxylepidens erhält man 15 Gr. der isomeren oktaëdrischen Verbindung. Wird das Erhitzen nicht vor-

sichtig betrieben, so erhält man nebenbei ein ölförmiges Produkt, was der Grund ist, dass Hr. Zinin früher nur sehr wenig der oktaëdrischen Verbindung erhalten konnte. Die oktaëdrische Verbindung wurde auf zwei Arten reducirt (Zink und Essigsäure und Natriumamalgam). In beiden Fällen bildet sich dabei $C_{28} H_{22} O_2$ Hydroxylepiden, lange Nadeln, die bei 251° schmelzen. Oxydirt man die oktaëdrische Verbindung, so erhält man Blättchen der Zusammensetzung $C_{28} H_{20} O_3$, die bei 164° schmelzen, 1 Theil derselben löst sich in 10 Th. kochendem Alkohol, 4 Th. Aether. Ferner sind sie in Essigsäure leicht löslich. Dieses Oxydationsprodukt ist isomer dem Bioxylepiden, welches von Hrn. Zinin aus der nadelförmigen Modification des Oxylepidens erhalten wurde (Zeitschrift f. Chemie 2, VII, 483). Eine siedende alkoholische Aetzkalilösung wirkt auf die Verbindung nicht ein, während das Bioxylepiden bei derselben Reaction in Desoxybenzoin und Benzoësäure zersetzt wird. Durch Behandeln von Lepiden mit Phosphorpentachlorid hat Hr. Zinin früher das Dichloroxylepiden dargestellt. Auch beim Ueberhitzen dieses Körpers entstehen zwei isomere Verbindungen. Die neue Verbindung $C_{28} H_{20} Cl_2 O_3$ ist in Aether, Alkohol und Essigsäure leicht löslich. 1 Th. löst sich in 16 Th. kochender Essigsäure und krystallisirt aus dieser Lösung in rhombischen Krystallen, die bei 182° schmelzen und bei 200° 1 $H_2O$ verlieren. Neben dieser Verbindung bildet sich eine isomere, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist; 1 Th. derselben löst sich in 36 Th. kochender Essigsäure; sie schmilzt bei 230° und hat die Zusammensetzung $C_{28} H_{18} Cl_2 O_2$. Reducirt man diese Verbindung mit Essigsäure und Zink, so erhält man lange Nadeln $C_{28} H_{18} Cl_2 O$, die bei 166° schmelzen. 1 Th. löst sich in 12.5 Th. kochender Essigsäure, in 174 Th. kochendem 95procentigem Alkohol. Neben diesem Körper bildet sich bei der Reduction ein schwerer löslicher Körper derselben Zusammensetzung $C_{28} H_{20} Cl_2 O_2$ Hydrobichloroxylepiden, der 205 Th. kochender Essigsäure zur Lösung erfordert. Er krystallisirt in flockigen, sehr langen Nadeln, die bei 261° schmelzen.

Petersburg, den 23./5. April 1875.

---

### 199. A. Henninger, aus Paris, 12. Mai 1875.

Akademie, Sitzung vom 26. April.

Hr. Berthelot giebt ein Verfahren zur Nachweisung von Aetylalkohol in Holzgeist an, welches auf der verschiedenartigen Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylalkohol und Methylalkohol beruht. Aethylalkohol liefert dabei Aethylen, das in Wasser oder Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, dagegen von Brom absorbirt wird; Methylalkohol

erzeugt unter den gleichen Bedingungen in Wasser oder Schwefelsäure lösliches Methyloxyd. Es ist dies dasselbe Verfahren, welches Hr. Ch. Lauth vor mehreren Jahren auf Anrathen des Hrn. Berthelot studirt hat und dessen kurze Beschreibung in diesen Berichten Aufnahme gefunden hat (II, S. 105).

Die HH. A. Riche und Ch. Bardy beschreiben ein Verfahren zur Auffindung und Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol; dasselbe gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass Methylanilin durch Oxydation einen schön violetten Farbstoff liefert, während Aethylanilin ein ähnliches Verhalten nicht zeigt. Man behandelt 10 CC. des fraglichen Alkohols mit 15 Grm. Jod und 2 Grm. amorphem Phosphor, destillirt sogleich und fängt das Produkt in 30—40 CC. Wasser auf. Das gebildete Jodid wird von dem Wasser getrennt und in ein Kölbchen zu 6 CC. Anilin gebracht. Die Reaction beginnt sogleich, zuletzt muss sie jedoch unter Beihülfe der Wärme zu Ende geführt werden. Aus dem Reactionsprodukt werden die gebildeten Alkaloïde durch ein Alkali in Freiheit gesetzt, und darauf 1 CC. nach der Methode von Lauth durch ein Gemenge von Chlornatrium, Kupfernitrat und Quarzsand oxydirt; die Oxydation erfordert ungefähr 10 Stunden, wenn man auf 90° erhitzt. Das Produkt wird mit warmem Alkohol ausgezogen und die Flüssigkeit auf 100 CC. verdünnt.

Reiner Aethylalkohol liefert auf diese Weise eine röthliche, holzfarbene Flüssigkeit; enthielt der Alkohol jedoch nur 1 pCt. Methylalkohol, so besitzt die Lösung einen entschieden violetten Ton. Der Gehalt an Methylalkohol kann durch colorimetrische Versuche (durch Vergleichung mit Lösungen von bekanntem Gehalte) oder durch vergleichende Färbeversuche bestimmt werden.

Die bekannte, von Ebelmen entdeckte Reduction des Silbernitrats durch Uranoxydul, verläuft nach Hrn. Isambert in zwei Phasen; es fällt zunächst Silberoxyd nieder und die Flüssigkeit färbt sich grün, und erst später geht das Silberoxyd in metallisches Silber über, während gleichzeitig die Farbe der Lösung rein gelb (Farbe der Uranoxydsalze) wird.

Aehnlich wie das wasserfreie Uranoxydul verhält sich Molybdänoxydul, Uranoxydoxydul $U_3O_4$ (die Einwirkung ist jedoch viel langsamer) und Ferrohydrat, während wasserfreies Ferrooxyd selbst bei Siedehitze nicht reagirt.

Hr. J. Coquillion setzt seine früheren Versuche über die Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch glühende Platin- oder Palladiumspiralen bei Gegenwart von Luft (diese Berichte VI, S. 1264) fort und studirt heute die Oxydation des Benzols, Xylols und Cumols aus Steinkohlentheer; das Benzol war durch zweimalige Krystallisation und die beiden anderen Kohlenwasserstoffe durch sorgfältige Destillation

gereinigt. Alle liefern Kohlensäure, Kohlenoxyd, Bittermandelöl und Benzoësäure.

### Akademie, Sitzung vom 3. Mai.

Hr. P. Thenard verliest einen sehr ausführlichen Bericht über einen Apparat von Hrn. Malligand zur Bestimmung des Alkohols im Wein u. s. w. Derselbe besteht aus einem kleinen Kessel, in dem der fragliche Wein zum Sieden erhitzt wird, und einem sehr empfindlichen Thermometer zur Bestimmung des Siedepunktes der Flüssigkeit; endlich werden die Dämpfe in einem Kühler verdichtet und in das Siedegefäss zurückgeführt, so dass die Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit sich nicht ändert. Das Thermometer ist nicht in Grade eingetheilt, sondern giebt direct die Alkoholprocente an. Die Scala ist verschiebbar, damit man bei jedem Versuche den Nullpunkt (des wechselnden Barometerstandes wegen) mit reinem Wasser bestimmen kann.

Je reicher der Wein an Alkohol ist, um so niedriger siedet er; die festen Bestandtheile haben auch ihren Einfluss, derselbe ist aber, wie aus sehr zahlreichen, und unter den ungünstigsten Umständen angestellten Versuchen des Hrn. Thénard hervorgeht, in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Sehr zuckerreiche Weine (sogenannte Liqueurweine) sieden sonderbarer Weise bei niedrigerer Temperatur, als man ihrem Alkoholgehalte nach erwarten sollte; man hat sie jedoch nur mit einem gleich grossen Volumen Wasser zu verdünnen, um diese Unregelmässigkeit verschwinden zu lassen.

Aus mehreren hundert Bestimmungen, die Hr. Thenard mit dem Instrumente von Hrn. Malligand ausgeführt hat, geht hervor, dass dasselbe viel genauere Resultate ergiebt, als alle bekannten Methoden der Alkoholbestimmung; die Genauigkeit beträgt im Allgemeinen $\frac{1}{6}$ Procent, in vielen Fällen sogar $\frac{1}{20}$ Procent.

Hr. Maumené legt der Akademie einige Betrachtungen und Versuche über Invertzucker vor; nach ihm ist dieser Zucker ein Gemenge von Glycose, einer linksdrehenden Zuckerart, die er Chylariose nennt, und einem neutralen oder inactiven Zucker, und dies in wechselnden Mengen, je nach den Bedingungen der Inversion und der weiteren Behandlungen.

Hr. J. C. A. Bock schlägt folgendes Verfahren zur Verseifung der Fette bei der Stearinsäurefabrikation vor; er behandelt die Fette zuerst mit concentrirter Schwefelsäure zur Zerstörung der albuminartigen Häute, welche die einzelnen Fetttheilchen umhüllen. Das so vorbereitete Fett lässt sich alsdann durch verdünnte, heisse Schwefelsäure (5 Th. Säure auf 100 Th Fett) vollkommen zersetzen, und dieses Verfahren soll bessere Ausbeute und leichter zu reinigende Produkte als die gewöhnlich angewendeten Methoden liefern. Das Glycerin ist ebenfalls sehr rein.

Hr. Thibault beschreibt einen Apparat zur continuirlichen Fabrikation des Calciumsuperphosphats, der hauptsächlich wenig Handarbeit erfordert, und ferner die schädlichen Gase (Fluorwasserstoff, Fluorsilicium, Jod u. s. w.), welche sich bei Anwendung gewisser Phosphate entwickeln, zu absorbiren gestattet. Im Mittel bringt er per Tag 30,000 Kilogr. Superphosphat aus.

Hr. A. Ditte hat die Löslichkeit des Natriumnitrats in Wasser bestimmt und stellt folgende Tabelle auf.

100 Theile Wasser lösen

| Temperatur. | $NaNO_3$. | Temperatur. | $NaNO_3$. |
|---|---|---|---|
| 0° | 66.69 Th. | 18° | 83.62 Th. |
| 4° | 71.04 - | 26° | 90.33 - |
| 8° | 75.65 - | 29° | 92.93 - |
| 10° | 76.31 - | 36° | 99.39 - |
| 13° | 79.00 - | 51° | 113.63 - |
| 15° | 80.60 - | 68° | 125.07 - |

Die bei 0° gesättigte Lösung setzt kein Salz ab, wenn man sie unter 0° abkühlt, selbst wenn man eine geringe Menge krystallisirten Salzes hineinwirft. Bei — 15.7° scheiden sich glimmerartige, dünne Blättchen aus, oder auch manchmal grosse, ziemlich spitze Rhomboëder, welche von den Rhomboëdern des Natriumnitrats verschieden sind. Nach einiger Zeit wird die ganze Flüssigkeit fest; die Krystalle schmelzen wieder bei — 15.0° Hr. Ditte nimmt an, dass sie ein bestimmtes Hydrat von der Formel $NaNO_3 + 7H_2O$ bilden; die bei 0° gesättigte Lösung des Natronsalpeters wäre demnach keine einfache Lösung, sondern bestehe aus dem geschmolzenen Hydrate $NaNO_3 + 7H_2O$.

Hr. R. Engel berichtet über einige Reactionen des Glycocolls; die blutrothe Färbung, welche dieser Körper beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser erzeugen soll, hat Hr. Engel niemals erhalten können. Glycocoll giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung, welche Säuren zerstören und Ammoniak, vorsichtig zugesetzt, wieder zum Erscheinen bringt. Fügt man zu einer Glycocolllösung einen Tropfen Phenol und sodann unterchlorigsaures Natron, so entsteht nach einigen Augenblicken eine schöne blaue Färbung. Beide Reactionen sind sehr empfindlich.

### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. Mai.

Hr. Schützenberger theilt im Namen des Hrn. Scheurer-Kestner einige Versuche über die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäureanhydrid mit. Die beim Verbrennen der Pyrite sich bildenden weissen Dämpfe sind durch Schwefelsäureanhydrid hervorgebracht; Hr. Scheurer-Kestner hat nun zur Erklärung dieser Anhydridbildung folgende Versuche angestellt.

Leitet man schweflige Säure allein oder mit Luft gemengt durch erhitzte Platinröhren, so entsteht kein Schwefelsäureanhydrid; andererseits vermag erhitztes Eisenoxyd nur eine sehr geringe Menge $SO_2$ zu oxydiren. Leitet man jedoch gleichzeitig Luft und schweflige Säure über erhitztes Eisenoxyd, so entsteht reichlich Schwefelsäureanhydrid $SO_3$.

Hr. A. Pabst theilt einige Analysen des Harns eines an Leucocythemie leidenden Kranken mit.

Hr. A. Gautier hat Versuche über die Coagulation des Blutes angestellt. Versetzt man frisches Blut mit einer solchen Menge Chlornatriumlösung, dass die Flüssigkeit 4 pCt. Na Cl. enthält, so hat das Blut seine Coagulationsfähigkeit verloren; man kann es filtriren und auf diese Weise ein farbloses Plasma erhalten. Dieses Plasma coagulirt sich, wenn man es mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung nur noch 1 pCt. Na Cl enthält. Das Plasma, welches 4 pCt. Na Cl enthält, kann im luftverdünnten Raume eingetrocknet und der vollkommen trockene Rückstand fein gepulvert oder auf 100° erhitzt werden, ohne dass er seine Löslichkeit einbüsst; wird diese Lösung hinreichend verdünnt, so tritt Coagulation ein. Das Plasma, welches 4 pCt. Na enthält, coagulirt sich auch nicht, wenn man es mit Kohlensäure sättigt.

---

## 200. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. II. Heft 3.)

## II. Archiv der Pharmacie.

(April 1875.)



## III. Neues Repertorium der Pharmacie.

(Band XXIV, Heft 3.)



## IV. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 216. Heft 1.)



## V. Zeitschrift für analytische Chemie.

(XIV. Jahrg. Heft 1.)

## VI. Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.

(1875, Heft I.)



## VII. Comptes rendus.

(No. 16, 17.)

## VIII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(t. XXIII. No. 9.)

Schützenberger et Bourgeois. Recherches sur le carbone de la fonte blanche. p. 387.
Lecoq de Boisbaudran. De l'inégalité d'action des divers isomorphes sur une même solution sursaturée. p. 390.
Engel. Sur la substitution du mercure à l'hydrogène de la créatine. S. 395.
Berthelot. Stabibilité des sels des acides gras en présence de l'eau, et reciproques de ces acides. S. 397.

## IX. Journal of the Chemical Society.

(April 1875.)

Morgan, Th. M. Researches on the Paraffins existing in Pennsylvanian Petroleum. p. 301.
Schorlemmer. Remarks on the preceding Paper. p. 306.
Schorlemmer. On Grove's Method of Preparing Chlorides. p. 308.
Howard, D. Note on Aricine. p. 309.
Davies. On the Precipitation of Metals by Zinc. d. 311.
Beckett an Wright. On the Action of the Organic Acids and their Anhydrides on the Natural Alkaloids. Part III. p. 312.

## X. Gazzetta chimica italiana.

(fascicolo III.)

Sestini, F. Azione del cloruro di acetile sull' acido santonico e la santonina. p. 121.
Colombo, C. e P. Spica. Sopra alcuni derivati alfatoluici. p. 124.
Mercadante, M. Sulla formacione dello zucchero nelle frutta. p. 125.
Carpané, A. Nuovo metodo per dosare l' acido tannico contenuto nei vini. p. 129.

## TI. The American Chemist.

(Vol. V. No. 9.)

Wurtz, Hanry. New Processes Proximate Gas Analysis. p. 315.
Endemann. Soluble Oxychlorides and Sulphates of Zirconium. p. 326.
Silliman, Benjamin. An Essay on American Contributions to Chemistry. p. 327.
Jacquemin, E. Direct Combination of Chromic Acid with Wool and Silk, and its application to the analysis of Wines and to Dyeing. p. 328.
Holm, John. On Cocoa and its Manufacture. p. 330
Simmonds, P. L. The Inglass of Commerce. p. 337.
Binney. A Few Observations on Coal. p. 341.
Salicylic Acid, a new Antiseptic.

---

# Nekrolog.

### Friedrich Wilhelm Hasenclever.

Am Ende des verflossenen Jahres verlor die chemische Gesellschaft ein Mitglied, dessen Name unter den Vertretern der chemsichen Grossindustrie weithin bekannt und geschätzt war, den Hrn. Dr. F. W. Hasenclever, Generaldirector der Fabrik Rhenania in Aachen. Möge es mir gestattet sein, für die zahlreichen Freunde, welche sich der Verstorbene durch seine Verdienste und die Hebung der chemi-

schen Industrie sowie durch seine Liebenswürdigkeit erworben hat, ein Blatt der Erinnerung in diese Berichte einzulegen.

F. W. Hasenclever wurde den 29. Juni 1809 zu Gevelsberg bei Elberfeld geboren. Nach Absolvirung des Gymnasiums zu Arnsberg widmete er sich an der Berliner Universität dem Studium der Chemie unter H. Rose und Mitscherlich, und trat 1834 bei Letzterem als Assistent ein. Diese Thätigkeit wurde für ihn von hoher Bedeutung, denn sie legte den Grund zu dem wissenschaftlichen Geiste mit dem er alle seine späteren industriellen Unternehmungen betrieb. Mit Worten lebhafter Dankbarkeit sprach er sich stets über Mitscherlich und die vielfachen Anregungen, welche er von demselben während eines zweijährigen Zusammenlebens empfangen hatte, aus.

Im Jahre 1836 siedelte Hasenclever sich in Aachen an, und errichtete zunächst eine Apotheke. Durch Ausführung zahlreicher Analysen, zu welchen der Zink- und Bleihüttenbetrieb der Gegend Veranlassung bot, kam er mit der industriellen Welt in Verkehr, und dieser befestigte sich noch weiter durch eine Reihe von chemischen Vorträgen, welche er mehrere Winter hindurch hielt. Im Verein mit Freunden und Fachgenossen, namentlich mit Hrn. Bergrath Braun von Altenberg wurde 1852 eine Fabrik zur Darstellung von Schwefelsäure und Soda unter der Firma Hasenclever und Co. gegründet, die sich 1856 in die Actiengesellschaft Rhenania umwandelte.

Gegenwärtig ist die chemische Fabrik Rhenania eine der grössten und blühendsten des Continents, und die Schwierigkeiten, durch welche sie sich während ihrer Kindheit durchzukämpfen hatte, gehören einer längst verflossenen Periode an. Die Zeit ihres Entstehens war durchaus nicht günstig, denn gegen die damals bereits in vollstem Flor begriffene englische Soda und Schwefelsäurefabrikation in Concurrenz zu treten, schien sehr gewagt. Zur Durchführung des anfangs schwankenden Unternehmens gehörte daher eine volle Energie und zugleich die rationelle Benutzung aller gebotenen Hülfsmittel. Als Ort für die Fabrik wurde Stolberg gewählt wegen seiner Kohlen und Schwefelmetalle, und ferner die Idee festgehalten die schweflige Säure, welche die Zinkhütten der Gegenden beim Rösten der Blende massenhaft in die Luft sandten, zur Schwefelsäurefabrikation zu verwerthen. Hasenclever richtete Muffelöfen ein, die mit der Bleikammer in Verbindung standen, und in welchen die Röstung der an die Zinkhütten gehenden Erze ausgeführt wurde. Das Verfahren, auf welches er 1855 ein Patent erhielt, stiess aber auf mannigfache Schwierigkeiten; die Oxydation der Erze verlangte ein fortwährendes Umrühren derselben, es drang in Folge dessen zu viel Luft in die Bleikammer und die Schwefelsäureproduction erforderte einen sehr hohen Salpeterverbrauch. Es wurden deshalb die Einrichtungen mehrfachen Abänderungen unterworfen, und namentlich im Jahre 1865 ein neuer Ofen construirt, bei

dem die Muffel oberhalb mit einer Anzahl horizontaler Platten in Verbindung stand, welche ebenfalls zum Rösten dienten. Man schob die Erze von der obersten Platte allmälig nach unten bis schliesslich zur Muffel, und es reicherte sich so die hinaufsteigende Luft immer mehr an schwefliger Säure an. Diese Vorrichtung liess aber auch mit der Zeit Uebelstände erkennen, sie bedingte viel Arbeitslohn und beim Chargiren fanden beträchliche Verluste an schwefliger Säure statt. Darauf wurde der Gerstenhöfer'sche Ofen eingeführt, jedoch nur kurze Zeit für Blende benutzt, weil die Abröstung unvollkommen und die Flugstaubbildung sehr gross war. Im Jahre 1869 folgte dann der Ofen von Hasenclever jun. und Helbig, von welchem 12 Stück gebaut wurden, so dass von da an auf der Rhenania die Zinkblenderöstung in grossem Massstabe betrieben und mit der Schwefelsäurefabrikation vereinigt werden konnte.

Nicht mindere Aufmerksamkeit wandte Hasenclever allen auftauchenden Verbesserungen in der Schwefelsäure- und Sodafabrikation zu, und er war immer einer der Ersten, welcher solche in seiner Fabrik einführte. Die Zahl der Bleikammern vermehrte sich allmälig von 2 auf 8, und in entsprechender Weise stieg die Zahl der Sodaöfen. Es kamen neue Fabrikationszweige hinzu, wie die Darstellung von Chlorbarium nach einer besonderen Methode, welche Hasenclever 1868 patentirt wurde, die Fabrikation von Wasserglas, künstlichem Dünger, Leim u A. Bei dem rationellen Betriebe der Fabrik war es selbstverständlich, dass dieselbe auch die Schwefelregeneration aus den Sodarückständen von ihren ersten Anfängen an durchmachte, sie wurde 1863 nach Schaffner's Methode eingeführt und später nach einem Verfahren betrieben, welches aus den Angaben von Schaffner und Mond combinirt ist. Die letzten Bemühungen Hasenclever's betrafen die Einführung des Deacon'schen Chlorprocesses, dessen Wichtigkeit er mit sicherem Blicke erkannt hatte.

Die Erfolge, welche die Rhenania erzielte, bereiteten Hasenclever ein glückliches Leben. Durch seine persönliche Liebenswürdigkeit und aufopfernde Thätigkeit für viele humane Interessen hatte er sich ausserdem in hervorragendem Grade die allgemeine Achtung seiner Mitbürger erworben und wurde deshalb mehrfach mit öffentlichen Ehrenstellen betraut. Auch in weitern Kreisen fanden seine Verdienste Anerkennung, so war er 1867 zum Mitglied der Jury bei der Weltausstellung zu Paris, und 1873 in Wien zum Mitglied der K. Landescommission ernannt worden. Trotz allen Geschäften behielt er ein warmes Interesse für die Fortschritte der Wissenschaft, und so blieb er auch in stetem Verkehr mit einer grossen Zahl von Vertretern der Chemie, deren sich gewiss manche mit Vergnügen der lehrreichen und heitern Stunden erinnern, welche ihnen durch Hasenclever beim Besuche der Fabrik sowie im Kreise seiner Familie zu Theil

wurden. Nicht minder werden viele jüngere Chemiker, welche auf der Rhenania durch Hasenclever in die chemische Industrie eingeführt wurden und für deren Weiterkommen er stets mit väterlicher Sorgfalt bemüht war, an ihn mit Dankbarkeit zurückdenken.

Im Begriffe sich ins Privatleben zurückzuziehen und die Leitung der Rhenania seinem Sohne zu übergeben, befiel Hasenclever in Folge von Erkältung auf einer Reise eine heftige Lungenentzündung, welche seinem Leben am 25. December 1874 ein Ende machte. Mit ihm hat die chemische Industrie Rheinlands einen ihrer tüchtigsten Vertreter, und sein zahlreicher Freundeskreis einen Mann verloren, dessen Bild allen stets in wohlthuender Erinnerung bleiben wird.

Durch des Sohnes Pietät ist es möglich, diesem kurzen Nekrologe die sprechend ähnliche Photographie des Verstorbenen beizufügen.

**H. Landolt.**

---

## Berichtigungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jahrg. 1874. | Seite 1650, | Zeile 6 v. o. | lies: „Butylsulfonsäure" statt: „Sulfobuttersäure". |
| No. 3. | Seite 165, | Zeile 7 u. 16 v. o. | lies: „Pellet" statt: „Pell." |
| - | - 166, | - 17 v. u. | lies: „Borodin" statt: „Boradin." |
| No. 4. | - 262, | - 15 v. u. | lies: „Orel" statt: „Orloff." |
| - | 262, | - 14 v. u. | lies: „Kromy" statt: „Krim." |
| - | - 268, | - 12 v. o. | lies: „Oka" statt: „Oko." |
| - | - 268, | - 2 v. u. | lies: „$Na_2SO_4$" statt: „$NaSO_4$." |
| - | - 268, | - 4 v. u. | lies: „Schtscherbatschow" statt: „Schubakoff." |
| - | - 268, | - 6 v. u. | lies: „Kusmitzky" statt: „Kusminsky." |
| - | - 268, | - 17 v. u. | lies: „Denischewsky" statt: „Dasieschewsky." |
| - | - 265, | - 1 v. u. | lies: „Schwanert" statt: „Schwert." |
| No. 6. | - 434, | 2, 8 u. 12 v. u. | lies: „Wyschnegradsky" statt: „Wichnegradsky." |
| - | - 434, | - 10 v. u. | lies: „Jermolajew" statt: „Jermolojeff." |
| No. 8. | - 640, | - 22 v. u. | lies: „von Mering" statt: „de Mermé". |

---

Nächste Sitzung: Montag, 24. Mai.

## Sitzung vom 24. Mai 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

---

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. J. v. Mering, Charité,
Max Baswitz, Neue Friedrichstr. 39. II,
Benno Mendelsohn, } Universitäts-Laboratorium,
Nagajosi Nagai, }
Dr. Wahnschaffe, Anhaltstr. 3. II,
Kümmel, Apotheker, Bernard'sche Apotheke, Kurstr. 34;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Hugo Scheure, Chem. Lab. des Polytechnicum in Zürich,
Rud. Schiller, Helmstädterstr. 36, Braunschweig,
G. Friedrich Meyer, Betriebsdirector der Zuckerfabrik Züttlingen in Würtemberg,
W. Augustin, Nicolaistr. 26, } Göttingen,
E. Hintzmann, Nicolaistr. 11, }
B. Förster, Neustadt 35, }
K. Stuckenberg, Schildweg 8, }
W. Stelzer, Weenderstr. 13, }
Paul Baessler, Sidonienstr. 25, Leipzig,
W. Thörner, } Chemisches Institut in Bonn,
Aug. Blatzbecker, }
Julius Fels, Hrastnigg an der Südbahn, Oesterreich,
Henry B. Hill, Cambridge, Mass., U. S. A.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Icilio Guareschi: *Idrocarburi* (Auszug aus der *Encyclopedia Chimica Italiana*, vom Verf.).

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Jahresbericht der chemischen Technologie für 1874. Herausg. von Prof. Wagner.
Chemisches Centralblatt. No. 19, 20.

Deutsche Industriezeitung. No. 20.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 7.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 5 (Mai).
*Archives des sciences phys. et nat. Géneve.* No. 207 (*Mars*); 208 (*Avril*).
*Revue scientifique.* No. 46, 47.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 10.

**Durch Kauf:**

*Comptes rendus.* No. 18.

# Mittheilungen.

## 201. E. Baumann: Ueber eine neue Bildungsweise von Biuret.

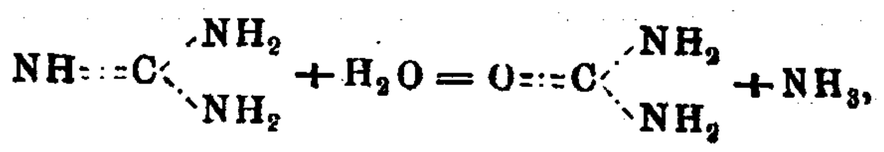
(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg i. E.)

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

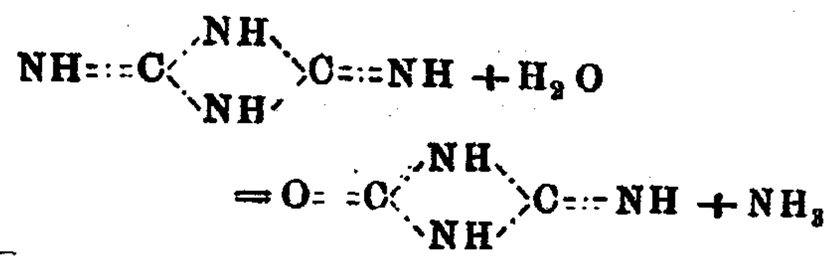
Cloëz und Cannizzaro[1]) zeigten zuerst, dass Cyanamid bei Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure in Harnstoff übergehe; spätere Untersuchungen ergaben, dass überhaupt starke Mineralsäuren die Umwandlung des Cyanamids, in wässeriger Lösung, in Harnstoff bewirken.

Behandelt man Dicyandiamid mit verdünnten Säuren[2]), so nimmt dasselbe ebenfalls die Elemente des Wassers auf und geht in einen stark basischen Körper, das Dicyandiamidin, über, von welchem ich kürzlich zeigte[3]), dass es ein Harnstoff ist, in welchem an die Stelle der einen $NH_2$-Gruppe der Guanidinrest getreten ist.

Kocht man Dicyandiamid[4]) mit Barythydrat, so erhält man eine andere Reaction, bei welcher gleichfalls die Elemente von 1 Molekül Wasser aufgenommen werden, aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak. Diese Zersetzung ist ganz analog der des Guanidins bei Einwirkung von Alkalien:



und wird nach Hallwachs l. c. durch folgende Gleichung ausgedrückt:



[1]) Annal. Chem. Pharm. 78, 280.
[2]) Haag, Annal. Chem. Pharm. 122, 25.
[3]) Diese Ber. VII, 1766.
[4]) Hallwachs, Annal. Chem. Pharm. 158, 293.

Der erhaltene neue Körper ist eine starke, einbasische Säure von Hallwachs „Amidodicyansäure" genannt. Das Kalisalz derselben entsteht auch durch direkte Vereinigung von Cyanamid mit cyansaurem Kali, und diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung derselben. Hallwachs beschreibt dieselbe als einen sehr leicht veränderlichen Körper, der schon beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade Zersetzung erleidet und in Berührung mit concentrirten Säuren in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen unter Gasentwicklung zerlegt wird. Bringt man nach Hallwachs' Angabe dargestellte Amidodicyansäure mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so findet unter starker Erwärmung und Gasentwicklung Zersetzung statt. Löst man dieselbe in Schwefelsäure, welche vorher mit dem doppeltem Volumen Wasser verdünnt war, und erwärmt die Lösung einige Stunden bei 60—70°, so findet keine Gasentwicklung statt; entfernt man nach der Erwärmung die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, so hat man einen neutral reagirenden Körper in Lösung. Um denselben rein zu erhalten, wurde die Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entstand, das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockene verdunstet. Die so erhaltene, krystallinische Masse wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, wasserfreien Prismen erhalten. Die Analyse derselben gab mit den vom Biuret geforderten übereinstimmende Werthe:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| C | 23.1 | 23.3 |
| H | 5.0 | 4.8. |

Aus wässeriger Lösung krystallisirte der Körper, wie das auf gewöhnliche Weise dargestellte Biuret mit 1 Molekül Wasser:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 14.5 | 14.8. |

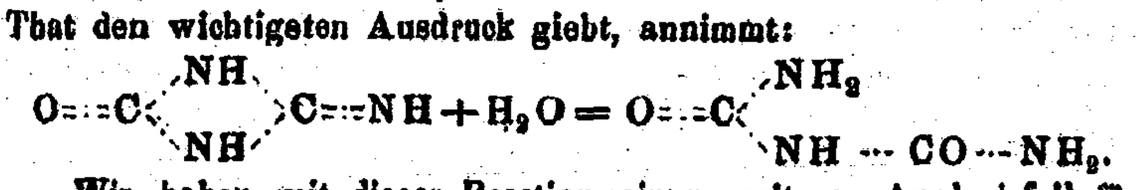
Die geringste Menge desselben giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge die schöne Biuretreaction. Die Umwandlung der Amidodicyansäure in Biuret erfolgt rasch und lässt sich mittelst der Kupferreaction des Biurets leicht verfolgen, da die Säure selbst mit Kupfersulfat und Natronlauge nur einen Niederschlag von Kupferhydroxyd giebt. Dieselbe Umwandlung erleidet die Amidodicyansäure beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure, welche vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war; auch beim Erwärmen derselben mit ziemlich starker Salzsäure wird etwas Biuret gebildet; gegen letztere scheint die Amidodicyansäure ebenso wie das Cyanamid sich ziemlich resistent zu verhalten.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$$

wenn man die von Hallwachs der Säure zugeschriebene Con-

stitution, welche dem bis jetzt bekannten Verhalten derselben in der That den wichtigeten Ausdruck giebt, annimmt:



$$O{=}{=}C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C{=}{=}NH + H_2O = O{=}{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH \cdots CO \cdots NH_2\end{matrix}.$$

Wir haben mit dieser Reaction einen weiteren Analogiefall für den Uebergang des Cyanamids in Harnstoff und des Dicyandiamids in Dicyandiamidin, der unsere Kenntniss von den Beziehungen des Cyanamids und seiner Derivate zum Harnstoff und dessen Abkömmlingen in interessanter Weise ergänzt

Ueber die Amidodicyansäure, die nach einigen andern Seiten ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt, werde ich demnächst weiter berichten.

---

## 202. F. Fittica: Ueber die vierte Nitrobenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 18. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meiner Veröffentlichung auf Seite 252 dieser Berichte sind Stimmen laut geworden, welche theils gegen die Interpretation der dort erwähnten Beobachtungen, theils gegen diese selbst sich richteten. Ohne dieselben würde ich nicht Gelegenheit nehmen, die Resultate der Versuche, welche ich zur Bestätigung meiner Arbeiten unternahm, schon jetzt und an dieser Stelle niederzulegen.

Die Mononitrobenzoësäure vom Schmp. 178° habe ich zunächst in etwas grösserer Menge darzustellen versucht. Es gelingt dies, wenn man die Verhältnisse von Benzoësäure, Salpeter und Schwefelsäure nimmt, wie früher von mir angegeben ist und dafür sorgt, dass das Eintragen des feingepulverten Gemisches von Salpeter und Benzoësäure in die Schwefelsäure rasch genug geschieht, damit die sich erwärmende Masse nicht erstarren kann. Es entweichen einige rothe Dämpfe; zuletzt wird bis zum Schmelzen erhitzt. Verfährt man nicht auf diese Weise, so entsteht zugleich eine gewisse Menge Orthonitrobenzoësäure, von welcher die neue Säure, die fast die gleiche Löslichkeit in Wasser wie jene besitzt, schwierig getrennt werden kann. Man scheidet, wie früher angegeben, mittelst der Bariumsalze die Säure, deren Schmelzpunkt ich früher bei 125° fand, die aber nach meinen neueren Versuchen bei 127° schmilzt, ab. Da ich bemerkt habe, dass die unzersetzte Benzoësäure der neuen Substanz hartnäckig anhängt, so dass durch Destillation mit Wasserdampf die erstere nicht immer entfernt werden kann, so habe ich das aus dem leicht löslichen Bariumsalz frei gemachte Gemisch von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure in die Calciumverbindung übergeführt. Die Calciumsalze dieser beiden Säuren krystallisiren in sternförmig vereinigten

Nadeln, welche bei der Benzoësäure vielleicht nur durch ihre Stärke hervortreten; das nitrobenzoësaure Salz ist etwas schwieriger löslich in Wasser als die benzoësaure Verbindung und nur dann, wenn wenig Benzoësäure zugegen ist, gewinnt man eine reine Krystallisation. Um noch ganz sicher zu gehen, dass kein paranitrobenzoësaures Salz mit unterlief, habe ich mich, ehe ich die Darstellung der Calciumsalze bewirkte, genau, um die Parasäure zu entfernen, an die Vorschrift von Griess[1]) gehalten. Aus der kleinen Menge Rückstand, die ich dabei erhielt, hoffe ich demnächst die letztere Säure zu gewinnen. Bezüglich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in Wasser fand ich meine früheren Angaben über die vierte Nitrobenzoësäure bestätigt. Verbrennung und Stickstoffbestimmung gaben gute Zahlen für Mononitrobenzoësäure. Ihr Calciumsalz ist oben beschrieben, das Bariumsalz ist seiner Löslichkeit wegen schwierig krystallinisch zu erhalten.

Meine Vermuthung, dass die neue Substanz bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die gewöhnliche Metaamidobenzoësäure geben würde, hat sich nicht bestätigt, wie denn überhaupt durch die neueren Mittheilungen von Erlenmeyer, Griess, Ladenburg, Hübner die Existenz der bei 142° schmelzenden Mononitrobenzoësäure ausser Zweifel gesetzt ist. Nach einer, wie es scheint sehr merkwürdigen Reaction, deren Einzelverlauf ich demnächst zu constatiren beabsichtige, entsteht bei der Reduction der neuen Nitrobenzoësäure ein Körper, welcher mit Basen, sowie mit Salzsäure Verbindungen eingeht, und demzufolge sich wie eine Amidosäure verhält. Sie liefert, wie schon früher erwähnt, eine Zinnverbindung, welche Chlor enthält, aus heissem Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 123° schmilzt. Scheidet man das Zinn mit kohlensaurem Natrium aus säuert mit Essigsäure an und lässt langsam erkalten, so schiesst aus der wasserhellen Lösung der neue Körper in grossen, prachtvoll zu Büscheln vereinigten Blättern an. Er zeigt den Schmelzpunkt bei 125° und ist in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich, schwierig dagegen in kaltem Wassen. Zwei Verbrennungen zufolge, von welchen die eine durch mich, die andere durch Hrn. Hartwig im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, sowie nach einer Stickstoffbestimmung (I, C = 72.01; H = 6.23. II, C = 72.03; H = 6.40. III N = 13.52.) hat dieser Körper die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O$. Es ist verständlich, dass ich es einstweilen unterlasse, über seine rationelle Zusammensetzung zu speculiren, da ich die Versuche mit demselben fortzusetzen gedenke.

Weil ich keine Berechtigung mehr habe, an die Existenz der Metanitrobenzoësäure (142°) zu zweifeln, so gedenke ich diese demnächst darzustellen, um Vergleiche auszuführen und zu untersuchen,

[1]) Diese Berichte VIII, S. 528.

unter welchen besonderen Umständen die Säure von 127° Schmp. entsteht. Das Bariumsalz der letzteren krystallisirt in grossen, glänzenden Blättchen und die Eigenschaften der aus ihr entstehenden Amidosäure, welche ich früher anführte und die sich nicht allein auf ihren Schmelzpunkt beziehen, halte ich einstweilen aufrecht.

Gegen die vielen mir gewordenen Reklamationen und Angriffe glaube ich nur weniges bemerken zu sollen. Mit Ausnahme von Griess scheinen sich die anderen Chemiker nicht daran haben stören wollen, dass ich mir die Revision meiner Arbeiten vorbehalten habe. Ich hoffe, dass noch von verschiedenen Seiten meine Körper einer practischen Kritik unterworfen werden, weil nichts erwünschter ist, als Licht und Wahrheit, wobei ich aber das leidenschaftslose Arbeiten empfehlen möchte. Wenn ein älterer, bewährter Forscher, wie Ladenburg, auch die Beobachtungen eines Jüngeren gerechter Weise in Zweifel ziehen kann, so scheint mir doch die Leichtigkeit, mit welcher er meine Arbeiten „berichtigt," nicht eben beweisend zu sein. Ich kann nur versichern, dass die beiden Körper von 127° resp. 178 Schmp., in ihren Eigenschaften und Salzen characteristisch genug von einander unterschieden, existiren, und dass sie die empirische Zusammensetzung der Mononitrobenzoësäure besitzen, mag man nun über ihre rationelle Constitution, welche ich noch aufzuklären hoffe, denken, wie man will.

---

## 203. Hans Hassenpflug: Ueber die Oxydation des Nitrobenzols,

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf Anregen des verstorbenen Prof. Carius unternahm ich es, das Nitrobenzol einem Oxydationsgemisch von Braunstein und Schwefelsäure zu unterwerfen. Ich erhielt dabei relativ am reichlichsten einen Körper, dem ich bis jetzt fast ausschliesslich meine Aufmerksamkeit widmete. Derselbe bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze und treibt die Kohlensäure aus ihren Alkaliverbindungen aus. Nach zwei Kohlenstoff- und Wasserstoff-, sowie zwei Stickstoffbestimmungen besitzt er die procentische Zusammensetzung der Mononitrobenzoësäure. Der Krystallform (grosse schillernde Blätter) und ihrer Löslichkeit in Wasser zufolge scheint aber die neue Substanz mit keiner der bekannten Mononitrobenzoësäuren identisch zu sein, obwohl ihr Schmelzpunkt (234°) demjenigen der Paranitrobenzoësäure (240°) sehr nahe kommt. Sie schwärzt sich beim Schmelzen. Die Untersuchung derselben, sowie diejenige der weiteren bei der Oxydation des Nitrobenzols entstehenden Produkte setze ich fort.

---

## 204. L. Klippert: Ueber die Einwirkung von Fluorsilicium auf Natriumäthylat.

(Notiz aus dem chem. Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf Veranlassung des verstorbenen Prof. Carius unternahm ich im vorigen Semester eine Untersuchung über die Einwirkung von Fluorsilicium auf Natriumäthylat, und gelangte auf diese Weise zu einer neuen Darstellungsmethode des Kieselsäureäthyläthers nach folgender Gleichung:

$$(Fl_4\,Si)_3 + (C_2\,H_5O\,Na)_4 = (Si\,Fl_6\,Na_2)_2 + Si(C_2\,H_5O)_4$$

Die Bildung des Aethers erfolgt, indem man der Gleichung entsprechende Gewichtsmengen von Fluorsilicium und Natriumäthylat auf die Art zusammenbringt, dass man die gesättigte, wasserfreie, alkoholische Lösung von Fluorsilicium zu Natriumäthylat tropfenweise hinzufügt und das Filtrat, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, fractionirt. Die Analyse gab gute Resultate für die Formel: $Si(C_2\,H_5O)_4$. Eine eingehendere Mittheilung über die Resultate der fortzusetzenden Arbeit behalte ich mir vor.

---

## 205. C. Böttinger: Notiz über Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 18. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter dem Titel „Ueber die Oxydation der Oxysäuren der Fettreihe" erschien in dem letzten Hefte der Annalen der Chemie und Pharmacie eine Abhandlung von Hrn. Markownikoff, worin derselbe unter Anderem anführt, dass die Oxydationsprodukte der Brenztraubensäure noch nicht bekannt seien. Der Mangel der einschlagenden Literatur zwingt mich, diesen Hrn. für die Mittheilung (wenn mein Gedächtniss nicht trügt, hat schon Völckel mit Salpetersäure oxydirt), nicht aber für den Inhalt folgender Notiz verantwortlich zu machen.

Bei Gelegenheit früherer Arbeiten über Brenztraubensäure hatte ich mir eine kleine Menge derselben zurückgestellt. Ich benutzte sie jetzt, um die Richtigkeit der Markownikoff'schen Vermuthung, dass Essigsäure und Kohlensäure die Oxydationsprodukte der Brenztraubensäure seien, zu prüfen. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung vollkommen.

Die etwas mit Wasser verdünnte Säure wurde tropfenweise in das kalt gehaltene Gemisch, aus 10 Gr. Bichromat, 10 CC. concentr. Schwefelsäure, 60 CC. Wasser bestehend, eingetragen. Sofort entweicht ein Gas, welches sich beim Auffangen in Barytwasser als Kohlensäure ausweist. Nachdem mehrere Gramm Säure eingetragen

waren und die Masse einige Stunden gestanden hatte, wurde sie zur Entfernung der Kohlensäure erwärmt, beträchtlich mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging eine sauer reagirende Flüssigkeit über, welche, mit Natriumcarbonat neutralisirt und concentrirt, in allen Eigenschaften als Lösung von essigsaurem Natron erkannt wurde. Unter Anderem wurde das so sehr characteristische Silbersalz dargestellt. Zum Schlusse bemerke ich, dass die Reaction eine ungemein glatte ist.

Ruhrort, 17. Mai 1875.

---

## 206. Adolf Weber: Ueber Derivate des Dimethylanilins.

(Eingegangen am 24. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die Abhandlung von C. Schraube (diese Berichte VIII, S. 616) finde ich mich veranlasst, einige Notizen aus einer noch nicht zum Abschluss geführten Arbeit über Derivate des Dimethylanilins zur Kenntniss zu bringen.

Von der Erwartung ausgehend, durch Einführung von negativen Elementen z. B. Brom und Nitrogruppen in das Dimethylanilin und nachfolgende Zersetzung durch Natronlauge eine noch bequemere Darstellungsmethode des Dimethylamins als die von A. Baeyer zu erhalten, veranlasste mich Hr. Weith, einige Derivate des Dimethylamins darzustellen.

### Mononitrodimethylanilin
### $C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$.

Löst man Dimethylanilin in 12—15facher Menge Eisessig und trägt rauchende Salpetersäure ein, so erhält man einen gelben, in langen Nadeln krystallisirenden Körper, der in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Der Schmelzpunkt wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren stets zwischen 162—163° gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| H | 6.03 | H | 6.02 |
| C | 58.19 | C | 57.83. |

Der Körper löst sich in heisser Salzsäure und krystallisirt daraus unverändert in Nadeln, die völlig chlorfrei sind und wie die ursprüngliche Verbindung bei 162° schmelzen. Durch Natriumhydrat von der Concentration, wie sie A. Baeyer zur Zersetzung des Nitrosodimethylanilins verwandte, wird Mononitrodimethylanilin nicht verändert.

Zinn und Salzsäure reduciren es unter bedeutender Wärmeentwicklung. Die salzsaure Lösung des Reductionsproduktes ist farblos, beim Eindampfen färbt sie sich dunkel. Die schwächsten Oxydationsmittel, wie z. B. wässrige Eisenchloridlösung, bewirken in der kalten, farblosen Flüssigkeit eine intensive, schön rothe bis violette Färbung. Nach einer Chlorbestimmung im salzsauren Salz ist das Reductionsprodukt Amidodimethylanilin.

**Monobromdimethylanilin**
$C_6 H_4 Br N (CH_3)_2$.

Trägt man in eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig Brom ein bis die Flüssigkeit braunroth gefärbt erscheint, so wird nach Verdünnung mit Wasser durch Natronlauge ein Körper gefällt, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in silberweissen, glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 55° schmelzen.

Der Bromgehalt wurde im Mittel zweier Analysen zu 40.07 pCt. gefunden, $C_6 H_4 Br N (CH_3)_2$ verlangt 40.00 pCt.

Monobromdimethylanilin ist basischer Natur. Salzsäuregas scheidet aus einer Benzollösung ein salzsaures Salz aus, das sehr zerfliesslich ist. Das Monobromdimethylanilin bildet ein krystallisirbares Platindoppelsalz, in welchem man 24.06 pCt. Platin fand.

$2 C_6 H_4 Br N (CH_3)_2 H Cl + Pt Cl_4$ verlangt 24.29 pCt.

Auch das Bromsubstitutionsprodukt wird durch verdünnte Natronlauge nicht verändert. Weitere Angaben behalte ich mir für eine ausführlichere Mittheilung vor.

Zürich, Laboratorium der Lehramtsschule. 21. Mai 1875.

---

## 207. W. Weith und Al. Landolt: Zur Synthese aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 24. Mai; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit hat der Eine[1]) von uns gezeigt, dass durch Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver eine Entschweflung derselben stattfindet und gleichzeitig die zunächst entstehenden Carbylamine in die Nitrile übergehen. Da die Senföle durch Ersetzung von $NH_2$ durch $N = CS$ aus den primären Aminen entstehen und bei dieser Reaction ebenso wie bei dem Uebergang von NCS in NC, CN und COOH eine Atomwanderung am aromatischen Kern nach den bisherigen Erfahrungen nicht eintritt, können diese Reactionen zweckmässig als Mittel benutzt werden, um durch Ueberführung von Ami-

[1]) Diese Berichte VI, S. 419.

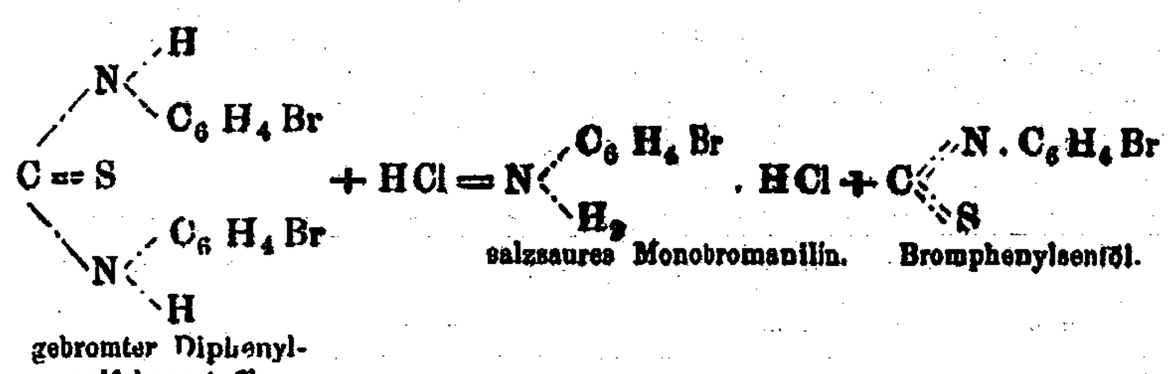
den in Säuren von bekannter Constitution die Struktur der ersteren zu ermitteln. So wurde aus dem festen Toluidin Paratoluylsäure, dem Pseudotoluidin Orthotoluylsäure, dem Naphtylamin α-Naphtolsäure gewonnen, ohne dass eine Spur von einer isomeren Säure entstand. Mit Hülfe derselben Reaction haben wir, wie sich aus nachstehend beschriebenen Versuchen ergiebt, aus dem gewöhnlichen Bromanilin Parabrombenzoësäure und aus dem Metatoluidin (Reihe der Oxybenzoësäure) Metatoluylsäure und Isophtalsäure erhalten können.

### 1) Ueberführung von Bromanilin (Schmelzpunkt 63°) in Parabrombenzoësäure.

Das zu unseren Versuchen dienende Bromanilin wurde nach dem Verfahren von Mills[1]) (Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Acetanilid) dargestellt. Wir fanden es zweckmässiger, statt das gebildete Bromacetanilid, wie gewöhnlich, durch Alkalien zu ersetzen, dasselbe, analog wie Merz und der Eine von uns[2]) für gewöhnliches Acetanilid angegeben haben, durch Erhitzen mit conc. Salzsäure zu spalten. Nach viertelstündigem Kochen unter Rückfluss war die Reaction vollendet. Die ganze Masse erstarrte zu einer fast farblosen Krystallmasse von salzsaurem Monobromanilin, aus dessen wässriger Lösung Natronlauge die reine Basis fällte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde dieselbe in Form farbloser Oktaëder vom Schmelzpunkte 63—64° erhalten. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurde das Monobromanilin in den entsprechenden, bereits von W. Otto[3]) dargestellten Sulfoharnstoff verwandelt. Um aus demselben das gewünsche Bromphenylsenföl zu gewinnen, wandten wir zunächst die von Otto befolgte Methode der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid an, verliessen sie indess bald wegen der sehr geringen Ausbeute. Bessere Resultate erhielten wir beim Erhitzen des Schwefelharnstoffs mit concentrirter Salzsäure auf 150—160°, die Versuchsröhren enthielten dann allerdings eine merkliche Menge von Schwefelwasserstoff (durch eine weitergehende Zersetzung des Senföls entstanden), aber bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasser ging eine beträchtliche Menge farblosen Oeles über, das bald zu farblosen Krystallen erstarrte und sich als reines Bromphenylsenföl erwies. Schmelzpunkt 60—61°. Der Destillationsrückstand enthielt salzsaures Monobromanilin. Die Zersetzung war somit, wie erwartet, verlaufen:

---

[1]) Ann. Ch. u. Ph. 121.
[2]) Diese Berichte II, S. 433.
[3]) Diese Berichte II, S. 408.




gebromter Diphenylsulfoharnstoff. salzsaures Monobromanilin. Bromphenylsenföl.

Das gebildete salzsaure Bromanilin wurde wieder in bekannter Weise in Sulfoharnstoff verwandelt und daraus eine neue Quantität von Bromphenylsenföl gewonnen. Die Eigenschaften sowohl des gebromten Diphenylsulfocarbamids, als auch des Bromphenylsenföls fanden wir ganz den Angaben Otto's entsprechend.

Das sorgfältig getrocknete Bromphenylsenföl wurde mit einem Ueberschuss frisch im Wasserstoffstrom ausgeglühten Kupferpulvers gemischt und im Oelbade erhitzt. Schon bei 160° begann die Entschwefelung, das Kupfer schwärzte sich und gleichzeitig trat der durchdringende Isocyanürgeruch auf. Nach 1—2stündigem Erhitzen auf 180—200° wurde über freiem Feuer abdestillirt. Das Destillat war schwefelfrei und besass den bittermandelölähnlichen Geruch der Nitrile. Die zuletzt übergegangenen Antheile enthielten kleine Mengen feinnadliger Krystalle, die noch nicht untersucht sind. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf ca. 180° wurde das gebildete Nitril ohne Weiteres in die zugehörige Säure übergeführt. Die Reactionsmasse bestand wesentlich aus Salmiak und einer in feinen Nadeln krystallisirten Säure. Letztere wurde in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure gefällt. Die so erhaltene bromhaltige Säure hatte alle Eigenschaften der Parabrombenzoësäure. Sie war in heissem Wasser nur sehr wenig, in kaltem kaum löslich. Mit den Wasserdämpfen gingen nur Spuren über. Aus Aether krystallisirte die Säure in feinen, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde gegen 250° gefunden. Die Ausbeute an Parabrombenzoësäure war gering, immerhin genügte die erhaltene Quantität, um sowohl das Barium, als auch das Silbersalz darzustellen und zu analysiren.

Bariumsalz der Parabrombenzoësäure. $(C_7H_4BrO_2)_2Ba$.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Barium | 25.23 | 25.51. |

Diese Verbindung wurde durch Kochen von Parabrombenzoësäure mit Wasser und Bariumcarbonat erhalten. Sie bildete in Wasser leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Parabrombenzoësaures Silber $(C_7H_4BrO_2)Ag$.

Durch Fällen einer neutralisirten Lösung der Säure in Ammoniak

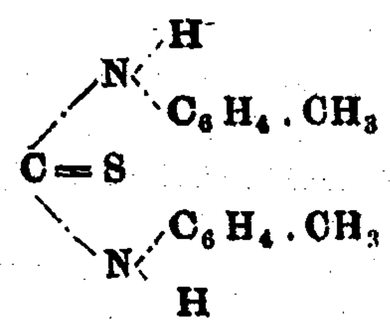
mittelst Silbernitrat dargestellt, bildete es einen weissen, voluminösen Niederschlag.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Silber | 34.94 | 35.06. |

Als wir vorstehende Versuche ausführten (Wintersemester 1873), wurde das bei 63° schmelzende Bromanilin von der Mehrzahl der Chemiker der Ortho- oder der Metareihe zugezählt. Inzwischen ist von Petersen, Wurster, Salkowski u. A. dargethan worden, dass dasselbe der Parareihe angehört. Unsere Resultate stehen mit dieser Folgerung in völligem Einklang. Uebrigens muss daran erinnert werden, dass Beilstein und Kurbatow[1]) aus dem entsprechenden Chloranilin Parachlorbenzoësäure erhalten haben.

2) Ueberführung des Toluidins der Oxybenzoëreihe in Metatoluylsäure und Isophtalsäure.

Wir stellten die Basis (von Beilstein und Kuhlberg früher als Orthotoluidin bezeichnet) im Wesentlichen nach der Vorschrift der Entdecker dar[2]), änderten das Verfahren nur insofern ab, dass wir, statt Diazonitrotuolsalz darzustellen und dasselbe mit Alkohol zu zersetzen, direct das aus Paratoluidin dargestellte Nitrotoluidin in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eintrugen. Es schien uns diese Modification die Ausbeute an Nitrotuol zu erhöhen. Das Metatoluidin, von dem wir übrigens eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Paratoluidin) nur sehr kleine Menge erhielten, hatte alle Eigenschaften, die Beilstein und Kuhlberg ihrer Basis zuschreiben.

Dimetatolylsulfocarbamid 


wurde durch mehrtägiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Metatoluidin mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Es entwichen Ströme von Schwefelwasserstoff und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu weissen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurden.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Schwefel | 12.51 | 12.50. |

[1]) Diese Berichte VII, S. 1489.
[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 155, S. 28 und Bd. 156, S. 83.

Der Sulfoharnstoff bildet concentrisch gruppirte, farblose Nadeln, die sich spurweise in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen. Der Schmelzpunkt wurde auffallend niedrig, zu 122° gefunden. (Orthotolylsulfoharnstoff schmilzt bei 166° (Girard), Paratolylsulfoharnstoff bei 173°.) Wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln brachte keine Aenderung hervor.

Metatolylsenföl $C\begin{cases}N.C_6H_4.CH_3\\S\end{cases}$

entsteht sehr leicht, analog wie Phenylsenföl, Orthotolylsenföl u. s. w., durch Erhitzen von Dimetatolylsulfocarbamid mit concentr. Salzsäure. Nach etwa halbstündigem bis einstündigem Erhitzen unter Rückfluss hat sich der Sulfoharnstoff in ein hellgefärbtes Oel verwandelt, das sich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren lässt. Metatolylsenföl bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei —20° noch nicht erstarrte, und schwerer als Wasser ist. Sie besitzt den characteristischen Geruch der Senföle in hohem Grade. Das Metatolylsenföl siedet völlig constant bei 244° und 732.2$^{mm}$ Barometerstand [1]).

Der Schwefelgehalt war der von der Theorie geforderte:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Schwefel | 21.48 | 21.56 pCt. |

Die salzsaure Lösung, die nach dem Abdestilliren des Senföls zurückblieb, gab mit Natronlauge destillirt reichlich Metatoluidin; die Zersetzung war somit nach der Gleichung:

$$C=S\begin{cases}N\begin{cases}H\\C_6H_4.CH_3\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\H\end{cases}\end{cases} + HCl = N\begin{cases}H\\H\\C_6H_4.CH_3\end{cases}\ HCl + C\begin{cases}N.C_6H_4.CH_3\\S\end{cases}$$

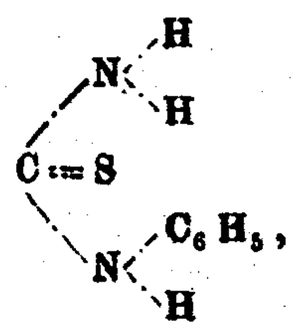
verlaufen.

Durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Metatolylsenföl und Metatoluidin konnte der ursprüngliche Dimetatolylsulfoharnstoff vom Schmelzpunkt 122° regenerirt werden.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Metatolylsenföls entstand Monometatolylsulfoharnstoff:

---

[1]) Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunkts des Phenylsenföls (zu 222° angenommen) corrigirt worden. Orthotolylsenföl kochte unter genau gleichen Bedingungen um 3° niedriger als die Metaverbindungen.



der nach dem Verdunsten der Lösung in Form von farblosen, zu sternförmigen Gruppen vereinigten Prismen erhalten wurde. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich. Der Schmelzpunkt des wiederholt umkrystallisirten Sulfoharnstoffs lag bei 103°.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Schwefel | 19.19 | 19.27 pCt. |

### Entschweflung des Metatolylsenföls.

Metatolylsenföl wurde mit überschüssigem, frisch im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Kupferpulver auf ca. 200—230° im Oelbade erhitzt. Die Reaction, die schon unter 200° eintrat, war durch dieselben Erscheinungen characterisirt wie die Entschweflung der übrigen Senföle. Nach etwa einstündigem Erhitzen wurde über freiem Feuer abdestillirt. Das Destillat war nach einmaliger Rectification über Kupferpulver völlig schwefelfrei, farblos und besass den characteristischen Bittelmandelgeruch; die zuletzt übergegangenen Antheile erstarrten zu feinen Nadeln, die ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten. Das Nitril wurde durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180—200° zersetzt, der Uebergang in Säure erfolgt nur schwierig, es ist mehrstündiges Erhitzen zur Vollendung der Reaction erforderlich. Die Versuchsröhren enthielten neben Salmiak eine Säure, die durch Uebersättigen des Röhreninhaltes mit Ammoniak, Fällen der filtrirten Lösung durch Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieben farblose Prismen, die direct bei 106° schmolzen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, hatte die Säure den Schmelzpunkt 109.°5. (Fittig fand den Schmelzpunkt der Metatoluylsäure zu 109—110°.)

Die Säure besass überhaupt alle Eigenschaften der Metatoluylsäure; sie löste sich in heissem Wasser weit leichter als Paratoluylsäure und krystallisirte daraus in Form farbloser Prismen; mit den Wasserdämpfen ging sie leicht über. Durch Auflösen in Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat zur neutralisirten Lösung wurde das

Silbermetatoluylat $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ COOAg \end{matrix}$

dargestellt. Dasselbe bildet kleine, breite, glänzende, farblose Nadeln, die in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich sind und sich am Lichte langsam dunkel färben. Die Zusammensetzung wurde durch eine Silberbestimmung controlirt:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Silber | 44.80. | 44.44 pCt. |

Die Ausbeute an Metatoluylsäure war keine ungünstige, sie betrug, auf das angewandte Senföl bezogen, 18—20 pCt.

Um einen entscheidenden Beweis für die Identität unserer Säure mit Metatoluylsäure zu erlangen, unterwarfen wir sie der Oxydation. Es wurde die gebräuchliche Chromsäuremischung[1]) angewandt (auf 1 Grm. Säure 2.8 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 4.2 Grm. $H_2SO_4$ und 14 CC. $H_2O$) und damit 7—8 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und abdestillirt. Es ging dabei eine geringe Menge noch unangegriffener Metatoluylsäure[2]) mit den Wasserdämpfen über. Der Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt und zur erhitzten und filtrirten Lösung Salzsäure zugefügt. Es schieden sich dann Flocken aus, die sich in siedendem Wasser vollständig lösten und beim Erkalten in feinen, langen Nadeln wieder auskrystallisirten, genau so wie es Fittig als für Isophtalsäure characteristisch beschreibt. Die Säure löste sich leicht in Alkohol und in Aether, sehr wenig in kaltem, besser in heissem Wasser. Sie schmolz vollständig, aber erst oberhalb 300° und sublimirte schon unter dem Schmelzpunkt in ziemlich dicken, glänzenden Prismen. Die Sublimation war schon bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers eine vollständige. Durch Kochen der Säure mit Barytwasser und Fällen des Barytüberschusses durch Kohlensäure wurde das entsprechende Bariumsalz dargestellt. Dasselbe war in Wasser leicht löslich und krystallisirte aus der auf ein kleines Volumen verdampften Lösung in farblosen Nadeln. Das bei 160° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung des Bariumisophtalates $C_8H_4O_4Ba$:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Barium | 45.11 | 45.52 pCt. |

Das krystallisirte Salz, das indessen mehrere Tage über Schwefel-

[1]) Orthotoluylsäure wird bekanntlich durch das Oxydationsgemisch vollständig verbrannt und entwickelt schon beim ersten Aufkochen reichlich Kohlensäure. Als wir den Apparat, in welchem die Oxydation stattfand, mit einem mit Kalkwasser beschickten Kölbchen verbanden, trat auch nach längerer Zeit (ca. ½ Stunde) keine Spur von Trübung ein.

[2]) Die so erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der ursprünglichen Metatoluylsäure, nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher, zu 111.°5, gefunden.

säure gestanden hatte, enthielt nur 2 Mol. $H_2O$, während Fittig und Andere im Bariumisophtalat 3 Mol. $H_2O$ fanden.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_8H_4O_4Ba + 2H_2O$. |
|---|---|---|
| Wasser | 10.55 | 10.68 pCt. |

Aus einem anderen Theil der erhaltenen Säure wurde der Methyläther dargestellt. Statt das gewöhnliche Verfahren — Einwirkung von Jodmethyl aus das Silbersalz — anzuwenden, fanden wir es bequemer, Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Methylalkohol einzuleiten. Die Ausbeute ist nach dieser Methode eine recht gute. Der erhaltene Aether hatte alle Eigenschaften, die Bayer und V. Meyer[1]) vom Isophtalsäuremethyläther angeben. Er bildete völlig farblose, feine, sehr lange Nadeln, die genau und constant bei 64—65° schmolzen. Durch die Ueberführung des Beilstein'schen Metanitrotoluols (welches bekanntlich bei der Oxydation Nitrobenzoësäure liefert) in Isophtalsäure ist ein neuer bestimmter Beweis für den Zusammenhang der Oxybenzoësäurereihe mit der der Isophtalsäure beigebracht. Mit dieser Umwandlung ist gleichzeitig, durch ein und dieselbe Reaction, ein vollständiger Uebergang von den 3 Reihen monosubstituirter Toluole zu der der Benzoldicarbonsäuren hergestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Orthotoluidin, | Metatoluidin, | Paratoluidin, |
| Orthotoluylsäure, | Metatoluylsäure, | Paratoluylsäure, |
| Phtalsäure. | Isophtalsäure. | Terephtalsäure. |

Zürich, 12. Mai 1875.

---

## 208. M. Nencki: Ueber das Indol.

(Eingegangen am 24. Mai; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seitdem es mir gelungen ist das Indol als ein Spaltungsprodukt des Albumins nachzuweisen und es auch in relativ grösseren Mengen (bis 0.5 pCt.) aus dem Letzteren zu gewinnen, habe ich mit vielem Interesse diese z. Th. schwierigen Untersuchungen fortgesetzt und zunächst meine Aufmerksamkeit dem durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf wässerige Indollösung entstehenden rothen Farbstoff zugewendet. Da aber die ersten Analysen des aus Wasser oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirten Körpers keine übereinstimmenden Zahlen ergaben, was von einer theilweisen Zersetzung herrührte, so musste nach einer anderen Reinigungsmethode gesucht werden. Es gelingt auch leicht diesen rothen Körper ohne jede Zersetzung nach folgendem Verfahren rein zu gewinnen. Das von der Verdauungsflüssigkeit herrührende, filtrirte Destillat wird in Portionen von 200—300 CC. mit 5—8 CC. rauchender Salpetersäure versetzt. Die Salpetersäure darf jedoch nicht zu viel salpetrige Säure enthalten und

[1]) Ann. Ch. u. Ph. 159, S. 18.

es ist nöthig die käufliche Säure so weit abrauchen zu lassen, dass sie in einer etwa ein Cm. dicken Schicht nur eine schwach röthlich gelbe Färbung behält. Enthält andererseits die Salpetersäure zu wenig salpetrige Säure, so bildet sich stets der schon früher erwähnte, violette, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe lösliche Farbstoff. Werden die obigen Bedingungen eingehalten, so färbt sich das Destillat zunächst schön roth, wie arterielles Blut und wird undurchsichtig. Beim ruhigen Stehen scheidet sich dann die rothe Substanz fast vollständig ab. Nach etwa 12 Stunden wird der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zunächst auf Fliesspapier, sodann über Schwefelsäure getrocknet. Man löst das so erhaltene Produkt in möglichst wenig heissem, absoluten Alkohol auf, filtrirt heiss und versetzt das Filtrat so lange mit Aether, als noch ein Niederschlag entsteht. Der schön rothe, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag setzt sich rasch zu Boden, so dass die ätherische Lösung gut abgegossen werden kann. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht sorgfältig mit Aether aus, presst von der Lauge ab und trocknet über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte. Die Analysen der so erhaltenen Substanz, so wie ihr Verhalten gegen Alkalien und Reductionsmittel haben unzweifelhaft ergeben, dass erstens das Molekulargewicht des Indols = $C_{16}H_{14}N_2$ ist, d. h. dass die von Berger aus den Analysen des Indols abgeleitete Formel $C_8H_7N$ verdoppelt werden muss, und zweitens, dass dieser rothe Farbstoff salpetersaures Nitrosoindol ist = $C_{16}H_{12}(NO)N_2NO_3H$.

Das salpetersaure Nitrosoindol löst sich in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe auf, nur sehr wenig in Wasser und Aether, in salpetersäurehaltigem Wasser ist es fast gänzlich unlöslich. Diese Verbindung ist wenig beständig, sie zersetzt sich schon beim Trocknen im Vacuum. Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie unter Gasentwickelung fast vollständig zersetzt. Ich habe die hierbei auftretenden Produkte nicht näher untersucht, nur sei es bemerkt, dass daraus kein Indol entsteht. Trocken erhitzt, verpufft es heftig und die Elementaranalysen des Nitrosoindols mussten mit besonderer Vorsicht, durch Verbrennen eines innigen Gemisches der Substanz mit Bleibichromat ausgeführt werden. Verbrennungen mit Kupferoxyd im Platinschiffchen missglückten stets, indem die Substanz unter Entwickelung von nach Nitrophenol riechenden Dämpfen explodirte. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

| Gefunden. I. | | Gefunden. II. | | Gefunden. III. | | Salpetersaures Nitrosoindol $C_{16}H_{12}(NO)N_2NO_3H$ verlangt | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 59.58 pCt. | C | 57.87 pCt. | C | 58.88 pCt. | C | 58.89 pCt. |
| H | 4.46 - | H | 4.45 - | H | 4.79 - | H | 4.29 - |
| N | 16.85 | | — | N | 17.04 - | N | 17.17 - |

In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst sich dieses Salz leicht auf, aus welcher Lösung durch Salzsäure das sehr unbeständige salzsaure Salz in rothen, amorphen Flocken abgeschieden wurde.

Es ist mir nicht gelungen das freie Nitrosoindol in reinem Zustande zu erhalten. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich nach Zusatz von Essigsäure, zunächst in gelben Flocken, die aber sehr rasch schön roth werden, ein Produkt aus, das auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet, keine Essigsäure enthält, das aber nicht mehr Nitrosoindol, sondern Nitroindol zu sein scheint. Die Analysen dieses Produktes haben stets für die Formel des Nitrosoindols zu geringen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt ergeben. So wurde gefunden:

C 69.01 H 4.48 N 14.74 und 14.26 pCt.

Nitrosoindol verlangt: C 73.00 H 4.94 N 15.81 pCt.

Nitroindol: C 68.8 H 4.66 und N 15.05 pCt.

Auch löst sich die Substanz beim Auswaschen immer mehr in Wasser auf und nimmt saure Reaction an. Die von dem ausgefällten Nitrosoindol abfiltrirte Lauge hinterliess auf dem Wasserbade verdunstet einen mit nur wenig Farbstoff verunreinigten Rückstand aus essig- und salpetersaurem Kalium bestehend. Ich habe daraus durch Waschen mit wenig Alkohol Salpeter in reinem Zustande dargestellt, wovon ich mich durch die Krystallform, kühlen, bittren Geschmack, Bildung von rothen Dämpfen mit metallischem Kupfer und Schwefelsäure und anderen für die Salpetersäure charakteristischen Reactionen überzeugte. Von reducirenden Agentien in saurer oder alkalischer Lösung wird die rothe Nitrosoindollösung rasch entfärbt. Die geringen Quantitäten, mit denen ich stets zu arbeiten genöthigt war, haben mich bis jetzt verhindert das Amidoindol zu erhalten, dagegen habe ich durch Reduction mittelst alkoholischen Schwefelammoniums aus dem Nitroso- das Hydroazoindol

$$\begin{array}{l} C_{16}H_{13}N\text{-}\ \text{-}NH \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ C_{16}H_{13}N\text{-}\cdot\text{-}NH \end{array}$$ dargestellt.

Die Ausbeute ist hier fast theoretisch und es kann dazu statt des durch Auflösen in Kali und Fällen mit Essigsäure erhaltenen Produktes, ebensogut auch das salpetersaure Salz verwendet werden. Das Verfahren ist folgendes. Reines, salpetersaures Nitrosoindol wird in wenig heissem Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit wässerigem Ammoniak versetzt, nöthigenfalls filtrirt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit und gleichzeitig scheidet sich das Reductionsprodukt in glänzenden, gelben Nadeln aus Sobald sich ihre Menge nicht mehr vermehrt. werden sie auf ein Filter gebracht, sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Operation muss möglichst rasch ausgeführt werden. da die Sub-

stanz an der Luft im feuchten Zustande sich bald braun färbt. Völlig farblos konnte ich sie nie erhalten und es scheint, dass die gelblich graue Färbung ihr eigenthümlich ist. Die Analysen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

| | Gefunden. I. | Gefunden. II. | | Nach der Formel $(C_{16}H_{11}N_2)N_2H_2$ berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| C | 77.68 pCt. | 77.57 pCt. | C | 77.42 pCt. |
| H | 5.62 - | 5.88 - | H | 5.64 - |
| N | 16.81 - | — | N | 16.93 - |

Das Hydroazoindol ist in Wasser unlöslich, auch von Alkohol wird es in der Kälte nur wenig gelöst. Es löst sich ziemlich leicht in Aether und Choroform, aus welchen Lösungsmitteln es sich jedoch nicht umkrystallisiren lässt. Als in einem Versuche das Hydroazoindol in möglichst wenig Aether gelöst wurde, hinterliess der im Vacuum verdunstete Aether einen dunkeln, harzigen Rückstand, der nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Trocken erhitzt, schmilzt das Hydroazoindol bei etwa 140° C. zu einer tiefblauen Masse, die bei höherer Hitze unter Entwickelung von Ammoniak verkohlt. In concentrirter $SO_4H_2$ löst sich das Hydroazoindol mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in's Roth übergeht. Von Säuren und Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung, wird es in einen Farbstoff übergeführt. Zur Darstellung desselben wurde das Hydroazoindol in alkoholischer Kalilösung gelöst und gelinde erwärmt. Die tiefblaue Lösung, mit Salzsäure versetzt, färbte sich purpurroth und nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich der Farbstoff, gemengt mit Chlorkaliumkrystallen, als körniger Niederschlag aus. Durch Waschen mit Wasser von Chlorkalium befreit und an der Luft getrocknet ist der Farbstoff ein dunkelbraunes, in heissem Wasser kaum lösliches Pulver, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether mit karminrother Farbe. Auch in verdünnten Mineralsäuren, namentlich aber in Eisessig, ist er mit tiefpurpurrother Farbe löslich. In dem letzteren Lösungsmittel heiss gelöst, scheidet er sich beim langsamen Erkalten in kugeligen Krystallen aus. In wässerigen Alkalien ist er kaum löslich, leicht dagegen mit tiefblauer Farbe in alkoholischem Ammoniak. Trocken erhitzt, verkohlt er mit dem Geruch nach verbranntem Indigo, ohne zu sublimiren. Ich beabsichtige diesen Farbstoff, der höchst wahrscheinlich Azoindol ist, genauer zu untersuchen.

Das Indol ist ein bei der Digestion mit Pankreas aus dem Eiweiss entstehendes Produkt und zwar ist die Ausbeute aus Serum- und Eiereiweiss ziemlich die gleiche.

Leim mit Ochsenpankreas digerirt liefert so wenig Indol, dass diese minimalen Mengen wohl nur vom Eiweiss der Drüse herrühren können. Von Einfluss auf die Ausbeute ist die Zeit und auch die Temperatur. Nach meinen späteren Beobachtungen wird nach

vier- bis fünftägigem Digeriren die grösste Menge Indol erhalten. Durch längeres Stehen wird die Ausbeute nicht erhöht; die günstigste Temperatur schwankt zwischen 40—45° C. Im Verlauf der ganzen Verdauung findet stetig Gasentwickelung statt. Ich habe die Gase nicht näher untersucht, da es bereits durch die Untersuchungen Hüfners und Anderer bekannt ist, dass sie hauptsächlich aus $CO_2$ und H bestehen Auch ist Luftzutritt für den günstigen Verlauf dieses Processes nöthig.

Die Verdauungsflüssigkeit enthält darnach sehr viel kohlensaures Ammoniak, was man aus der heftigen Gasentwickelung beim Ansäuren der Flüssigkeit mit Essigsaure ersehen kann; auch gerinnt beim Erhitzen nur wenig oder gar kein Eiweiss mehr.

Um mich zu überzeugen, ob in den von der Verdauungsflüssigkeit herrührenden Destillaten ausser dem Indol noch andere Substanzen enthalten seien, habe ich nach Ausfällung des Indols mit rother Salpetersäure das salpetersaure Filtrat mit Kalilauge neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die erhaltene Salzmasse wurde sodann mit Salzsäure zerlegt, wobei sich ausser Essigsäure eine ölige, auf dem Wasser schwimmende, mit Farbstoff verunreigte Flüssigkeit in geringer Menge abgeschieden hat. Sie wurde nach mehrfachem Waschen mit Wasser aus einem Fractionirkölbchen destillirt und ergab sich schon bei der zweiten Rectification als reine, bei 175° C. siedende Valeriansäure. Andere Fettsäuren, namentlich Buttersäure konnte ich nicht mit Sicherheit nachweisen; auch die Menge der entstehenden Valeriansäure ist sehr gering, sie schwankt aus einem Kilo Eiweiss zwischen 5—10 Grm. Noch möchte ich hinzufügen, dass, um aus den Verdauungsdestillaten reines Indol durch Ausziehen mit Aether zu gewinnen, sie zweckmässiger mit Natron neutralisirt werden. Auch kann aus den nach Umkrystallisiren des Indols erhaltenen Laugen durch Zusatz von Natron noch etwas Indol abgeschieden werden. Die Analysen des nach Abdestilliren des Aethers hinterbliebenen öligen und aus Wasser umkrystallisirten Indols ergaben folgende Zahlen:

| Gefunden. | | Berechnet. |
|---|---|---|
| Nach einmaligem Umkrystallisiren. | Nach zweimaligem Umkrystallisiren. | Nach der Formel $C_{16}H_{14}N_2$. |
| C 81.51 pCt. | C 81.81 pCt. | C 82.05 pCt. |
| H 6.48 - | H 6.30 - | H 5.98 - |
| N — | N 11.71 - | N 11.96 - |

Indol wird von oxydirenden Agentien (Kaliumbichromat und Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure, chlorsaurem Kali und Salzsäure) leicht angegriffen. Es bilden sich dabei neben harzigen Produkten rothe Farbstoffe, deren genauere Untersuchung nicht im Plane dieser Arbeit lag. Nur die Umwandlung des Indols zu Indigblau war

für mich von besonderem Interesse, da diese Art der Oxydation eine normal im Thierkörper vorkommende ist; da wir aber mehrere Beobachtungen besitzen, dass die Oxydationen im Thierkörper durch den, von den rothen Blutkörperchen gebundenen Sauerstoff und zwar als Ozon erfolgen, so habe ich bei Zimmertemperatur einen langsamen Strom durch stille electrische Entladung ozonisirter Luft durch in Wasser suspendirtes Indol streichen lassen und hatte das Vergnügen zu sehen, dass der Versuch diese Voraussetzung bestätigte, wobei ich dankbar bemerke, dass Hr. Staatsapother Perrenoud mir seinen von Siemens und Halske construirten Ozonisationsapparat zur Verfügung stellte. Das in kleinen Portionen zu etwa 0.1 Grm in wenig Wasser suspendirte Indol, färbte sich nach drei- bis vierstündigem Durchleiten immer dunkler und an den Wänden des Gefässes setzte sich ein deutlich blauer Niederschlag ab. Nach zehn- bis fünfzehnstündigem Durchleiten der ozonisirten Luft wurde der Niederschlag, hauptsächlich aus verharztem Indol bestehend, von der gelbgefärbten Lauge abfiltrirt und auf dem Filter mit Aether gewaschen. Der in Aether unlösliche, blaue Rückstand war in kaltem Alkohol nicht, in heissem dagegen etwas mit blauer Farbe löslich. In concentrirter Schwefelsäure löste er sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in blau überging. Trocken erhitzt, verflüchtete er sich mit purpurnen Dämpfen, kurz hatte alle Eigenschaften des Indigblaus. Die Ausbeute des so aus Indol erhaltenen Indigblaus ist indessen sehr gering, da das Letztere von Ozon zerstört wird und die Operation auf halbem Wege, noch bevor alles Indol verändert worden, unterbrochen werden muss. Es genügte mir auch den Nachweis für die Entstehung des Indigblau's auf diesem Wege zu führen, da diese Beobachtung ein wesentliches Moment für die Beurtheilung des Oxydationsmodus im Thierkörper ist. Jedenfalls müssen im Organismus Bedingungen vorhanden sein, die das aus dem Indol entstandene Indigblau vor weiterer Zerstörung schützen. Bekanntlich wird angenommen, dass das Indigblau mit Zucker gepaart als Indican ausgeschieden wird. Ich hoffe durch Verabreichung grösserer Dosen Indol an Hunde den wahren Sachverhalt festzustellen, zumal ich gesehen habe, dass mein Versuchshund, mit 1 Grm. Indol gefüttert, keine Intoxicationserscheinungen zeigte und dass aus dem darauf gelassenen Harne ich durch Salzsäure und Chlorkalklösung Indigblau in grösseren Quantitäten abgeschieden habe.

Noch bevor der üble Geruch der Verdauungsflüssigkeit deutlich wahrnehmbar ist, zeigt ein Tropfen derselben unter dem Mikroskop organisirte Gebilde, Körnchen und Stäbchen, deren Menge nach Verlauf von 2—3 Tagen ausserordentlich zunimmt. Die Ersten (*Micrococcen*) sind kleine Kügelchen von 0.0016 bis 0.0024$^{mm}$ im Durchmesser, stark lichtbrechend und meistens in lebhafter molekularer Bewegung begriffen. Die Zweiten, Stäbchen (*Bacterien*), haben nach

den verschiedensten Richtungen vorwärts gleitende oder auch rotirende Bewegung. Ihre Länge beträgt im Mittel 0.008$^{mm}$, die grössten haben die Länge von 0.016, die kleinsten von 0.0045$^{mm}$ Ihre Breite beträgt höchstens 0.0008$^{mm}$ Oefters erscheinen die Kügelchen terminal an Stäbchen haftend, so dass das Ganze das Aussehen einer stumpfen Stecknadel hat. Diese niedrigen Organismen fehlen nie bei der künstlichen Pankreasverdauung, sobald die Drüsensubstanz verwendet wird und nicht das künstliche Ferment. Es geht dies aus den interessanten Versuchen Hüfners[1]) hervor und ich bezweifle nicht im Mindesten, dass, wie es auch Tiegel zeigte, schon im lebendigen Körper das Pankreas Sitz dieser Organismen ist. Wenn nun nach den übereinstimmenden Angaben von Kühne und Hüfner das reine Pankreasferment nicht im Stande ist aus dem Eiweiss Indol zu bilden, so unterliegt es trotzdem keinem Zweifel, dass das Indol ein normales Produkt der Darmverdauung ist. Denn abgesehen davon, dass in den Excrementen sich stets Indol nachweisen lässt, ist das konstante Auftreten des Indigblau's im Harne, das ja unzweifelhaft vom Indol abstammt, ein nicht minder sicherer Beweis dafür. Wenn die Bildung des Indols bedingt ist durch den Lebensprocess der Bacterien, so finden hier die Resultate der Pasteur'schen Untersuchungen von Neuem ihre Bestätigung, denn schwerlich dürfte jemandem, der sich mit der mikroskopischen Untersuchung des normalen Darminhalts beschäftigte, die Anwesenheit der *Micrococcen* und *Bacterien* entgehen. Es geht hieraus hervor, dass die normale Darmverdauung zum guten Theil Fäulniss d. h. Zersetzung des Albumins durch niedere Organismen ist. Mit dem Abschluss der vorliegenden Arbeit habe ich Untersuchungen über die Zersetzung der Kohlehydrate durch Pankreas bei Anwesenheit von Bacterien begonnen und es ist sehr wahrscheinlich, dass das Vorkommen von Milchsäure, Buttersäure und andern Produkten im Darme auf Gährung d. h. Zersetzung des Zuckers durch Bacterien beruht.

Für die Beurtheilung der molekularen Struktur des Eiweisses ist es von Wichtigkeit zu erfahren, ob das Indol als solches in seinem Molekül enthalten ist, oder ob es erst secundär aus einem seiner schon bekannten Spaltungsprodukte gebildet werde. Nach dem Tyrosin ist das Indol die zweite, aus dem Eiweiss erhaltene aromatische Substanz und es ist auffallend, dass aus dem Leim, welcher mit verdünnten Säuren und Alkalien, oder auch mit Pankreas digerirt kein Tyrosin, sondern nur Leucin und Glycocoll liefert, Indol nur in Spuren erhalten wurde. Es war die Möglichkeit vorhanden, dass das Indol erst secundär aus dem Tyrosin durch eine eigenthümliche Gährung entstehe, die man durch folgende Gleichung ausdrücken könnte:

$$(C_9H_{11}NO_3)_2 = C_{16}H_{14}N_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2H_2.$$

[1]) Journal f. practische Chemie. B. X, S. 1. Bd. XI, S. 48.

Die Versuche, die ich nach dieser Richtung hin mit Tyrosin und Ochsenpankreas anstellte, haben mir kein entschiedenes Resultat ergeben. Die geringen Quantitäten des erhaltenen Indols hätten auch vom Eiweiss der Drüse herrühren können und es wäre wünschenswerth, dass andere Chemiker, die sich im Besitz grösserer Quantitäten Tyrosin's befinden, diesen Versuch wiederholen möchten. Zum Schluss benutzte ich die Gelegenheit Hrn. J. H. Jäger aus Leipzig meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für den ausgezeichneten Eifer und die Geschicklichkeit, womit er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützte.

Bern, im Mai 1875.

---

## 209. H. Limpricht: Ueber Bromsulfobenzolsäuren.

(Eingegangen am 24 Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf S. 322 dieses Jahrganges der Berichte theilte ich mit, eine vierte Bromsulfobenzolsäure gefunden zu haben, welche von den drei bekannten, aus den drei Amidosulfobenzolsäuren sich ableitenden verschieden sein sollte. Es thut mir leid, diese Notiz so voreilig veröffentlicht zu haben, denn diese vierte aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulfobenzolsäure ist identisch mit der aus Sulfanilsäure entstehenden. Am Ende der Notiz versprach ich in einigen Wochen ausführlicher zu berichten und hätte ich so lange gewartet, wäre mir diese Berichtigung erspart geblieben.

Die Untersuchung der aus Brombenzol und Schwefelsäure sich bildenden Bromsulfobenzolsäure war schon vollendet (vergl. Goslich diese Ber. VIII, S. 352), dagegen noch nicht die der Bromsulfobenzolsäure aus Sulfanilsäure. Die damals schon vorliegenden Resultate ergaben eine solche Verschiedenheit im Habitus und Löslichkeit der Salze beider Säuren, dass ich glaubte an ihrer Isomerie nicht mehr zweifeln zu dürfen, nichtsdestoweniger aber noch eine zweite Reihe von Versuchen anstellen liess. Bei der Untersuchung der drei isomeren Nitrosulfobenzolsäuren (diese Ber. VIII, S. 431) hatte ich gefunden, dass zu ihrer vollständigen Trennung und Reinigung von den reinen Amiden ausgegangen werden musste. Die gleiche mühsame und langwierige Methode liess ich zur Reinigung der aus Sulfanilsäure gewonnenen Bromsulfobenzolsäure anwenden und es resultirte jetzt — wenn also die Bromsulfobenzolsäure aus Sulfanilsäure zuerst in das Chlorid, dieses dann in das Amid verwandelt und das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Amid endlich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wieder zersetzt wurde — eine Bromsulfobenzolsäure, deren Salze im Habitus und in der Löslichkeit und deren Chlorid und Amid nicht

mehr von der aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellten Bromsulfobenzolsäure unterschieden werden konnten.

Greifswald, den 22. Mai 1875

## 210. W. Petrieff: Erwiderung auf die Bemerkung van't Hoff's, meine Arbeit über Dibrommalonsäure betreffend.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]: „Ueber Dibrom- und Dioxymalonsäure" habe ich unter Anderem über die Resultate der Einwirkung von Brom auf Malonsäure berichtet. Ich fand damals, dass der günstigste Erfolg erzielt wird, wenn man die Säure in Chloroform gelöst anwendet; durch die Anwesenheit von Wasser und Aether dagegen wird der Erfolg beeinträchtigt.

Ich erwähnte, dass bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Malonsäurelösung die Entwicklung einer gewissen Menge Bromwasserstoffsäure und einer ziemlich grossen Menge eines anderen farblosen Gases stattfindet, und dass nach dem Verschwinden der ganzen Menge zugesetzten Broms eine schwere, ölige, neutrale Substanz sich ausscheidet. Die wässrige Lösung enthält etwas Bromprodukt, welches sich beim Abdampfen in weissen, nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Die ölige Flüssigkeit und das Gas wurden damals noch nicht näher untersucht.

Eine gewisse chemische Uebereinstimmung von Cyanessigsäure und Malonsäure in Betracht ziehend, will nun Hr. van't Hoff die Annahmen, zu denen er in Folge seiner Beobachtungen über die Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure gelangte, in analoger Weise auch auf den Verlauf der von mir studirten Reaction übertragen.

Nach der von ihm in seiner, meiner Arbeit gewidmeten Bemerkung[2]) angegebenen Deutung sollen als Produkte meiner Reaction Kohlensäure, Dibromessigsäure und Bromoform resultiren.

Es bliebe mir also eigentlich nichts übrig, als Hrn. van't Hoff zum grossen Danke verpflichtet zu sein, wenn ich nicht eine Deutung dieser Reaction schon vor einem halben Jahre, und zwar auf experimentellem Wege, vorgenommen hätte, welche mich jedoch zu etwas anderen, nicht ganz van't Hoff's Annahmen entsprechenden Resultaten geführt hat. Diese Resultate finden sich bereits in russischer Sprache in den Berichten der Naturforscher (Odessaer Universität), abgedruckt; ich verschob die Mittheilung in einer deutschen chemischen Zeitschrift bis zur Vollendung meiner Arbeit über Malon- und Oxymalonsäuren.

[1]) Diese Berichte VII, 400.
[2]) Diese Berichte VIII, 385

Ich finde es aber jetzt für angemessen, aus der obgenannten russischen Zeitschrift mitzutheilen.

Die Einwirkung von Brom auf eine schwache Malonsäurelösung stellt sich erst beim Erhitzen ein; bei der Anwendung von concentrirten Malonsäurelösungen tritt die Reaction dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das Verschwinden des Broms geht dabei unter bedeutender Wärmeentwicklung sehr rasch vor sich und ist von so stürmischer Gasentwicklung begleitet, dass man zur Mässigung der Reaction zum Abkühlen mit kaltem Wasser schreiten muss. Die Bildung von öliger Substanz erfolgt nicht regelmässig; zuweilen unterbleibt sie ganz. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung scheidet sich, wenn zur Reaction eine concentrirte Malonsäurelösung angewendet worden, eine weisse, krystallinische Masse aus, die in sehr grossen Krystallen erhalten werden kann. Diese Substanz enthält viel Brom und ist eine Säure, die gut krystallisirende Salze liefert.

Die Analyse der Säure gab folgende Resultate:

1) 0.8596 Gr. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0.252 Gr. $CO_2$ und 0.0336 Gr. $H_2O$.
2) 0.322 Gr. Substanz gaben 0.6122 Gr. AgBr (nach der Methode von Carius).

Hieraus leitet sich die Formel der Tribromessigsäure ab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| $C_2$ | 8.08 | 7.98 |
| H | 0.34 | 0.47 |
| $Br_3$ | 80.81 | 80.89. |

Die Säure schmilzt bei 135° C., bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich dem Anscheine nach unzersetzt. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge zersetzt sie sich unter Bildung von Bromoform. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und krystallisirt beim Verdampfen der Lösungen wieder heraus.

Die Mutterlauge giebt nach der Scheidung der Tribromessigsäure beim Verdampfen eine saure, dickliche Flüssigkeit, die ich nicht in reinem Zustande erhalten konnte.

Sie siedet bei einer Temperatur, die dem Siedepunkte der Dibromessigsäure sehr nahe kommt, und hinterlässt nach Abdestilliren viel Kohle.

Die Salze, die ich aus der dicklichen Flüssigkeit dargestellt habe, stimmen mit der Zusammensetzung der Salze der Dibromessigsäure mit einer geringen Beimengung von Salzen der Dibrommalonsäure.

Die Gase, welche sich bei der Reaction entwickeln, wurden in wässrige Barytlösung geleitet und erwiesen sich als ein Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure.

Die zuweilen sich bildende, ölige Substanz ist Bromoform, das als wahrscheinliches Zersetzungsprodukt der Bromessigsäuren auftritt.

Auf diese Weise wird die Malonsäure in wässriger Lösung durch die Einwirkung von Brom theils bromirt und liefert Dibrommalonsäure (wenn auch nur sehr wenig), theils wird sie in Kohlensäure und Essigsäure gespalten und giebt Bromsubstitutionsprodukte dieser letzteren; so Tribromessigsäure (in vorwaltender Menge), Dibromessigsäure und zuweilen auch Bromoform wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt der Bromessigsäuren.

---

## 211. Hermann Kaemmerer: Ueber einige Abkömmlinge der Citronsäure: Hydrocitronsäure — Amidocitrontriamid — Monäthylcitronsäure.

(Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im 3. Hefte dieses Bandes der Berichte S. 155 findet sich eine Mittheilung von Claus, worin die Behauptung aufgestellt wird, die von mir als Hydrocitronsäure bezeichnete, durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Citronsäurelösung erhaltene Säure existire nicht, und der Körper, den ich für eine solche gehalten habe, sei nur ein saures Bleisalz der Citronsäure gewesen. Hr. Claus fügt noch hinzu, dass ich diese Substanz auf Grund nur einer Reaction (der mit $Fe_2Cl_6$) und ohne eine Analyse derselben als eine neue angesprochen habe. Durch die wenigen Versuche, die Hr. Claus anstellte, gewann er die Berechtigung zu einer so schweren Beschuldigung nicht, ja selbst viel umfassendere und erfolgreichere Arbeiten würden ihm nicht einen Ausspruch gestatten, über dessen Inhalt er absolut keine Kenntniss besitzen kann, und er hätte um so zurückhaltender in dieser Beziehung sein müssen, weil ich gerade die Eisenreaction in einer anderen wissenschaftlichen Zeitschrift (Zeitschr. für analyt. Chemie 8, S. 300) selbst als eine höchst unzuverlässige bezeichnet habe. Ich kann nur annehmen, dass Hr. Claus ohne Kenntniss gerade dieses Umstandes seine Behauptung veröffentlichte, und weise dieselbe auf das Entschiedenste zurück. Auch die übrigen Behauptungen des Hrn. Claus sind in eine so positive Form gekleidet, als ob sie erwiesen und nicht vielmehr blosse unberechtigte Vermuthungen wären. Ich sehe mich deshalb genöthigt, dieselben ebenso entschieden zurückzuweisen und die Behauptungen zu veröffentlichen, welche mich zur Annahme einer solchen Säure zu einer Zeit veranlassten, in der man die theoretische Unmöglichkeit derselben nicht *a priori* hatte voraussehen können, weil damals unsere Ansichten über die Constitution der Citronsäure noch nicht so geklärt waren wie heute.

Zunächst muss ich bemerken, dass ich die Einwirkung von Na-

trium auf Citronsäure in alkoholischer Lösung in mannigfachster Weise wiederholt ausgeführt habe, ohne jemals zu so positiven Ueberzeugungen darüber gelangen zu können, wie sie Hr. Claus ausspricht. Meine Versuche, die in anderer Weise durch Ueberschichten von trockner Citronsäure mit Aether und Eintragen von Natrium, später mit einem Gemenge von Alkohol und Aether und zuletzt mit reinem Alkohol ausgeführt wurden, ergaben mir stets eine völlig bleifreie Säure und kein saures Bleisalz, wie Hr. Claus willkürlicherweise annimmt. Die Entbleiung wurde durch Schwefelwasserstoff in der Wärme und selbstverständlich nicht mit zusammengeklümpertem, sondern fein zertheiltem Salze ausgeführt und wurden die Proben von mir erst dann als bleifrei angesehen, wenn dieselben nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium unverändert blieben. Zu den Elementaranalysen wurden nur Materialien verwendet, welche keine Asche hinterliessen, und durch dieselben folgende Zahlen erhalten (im Jahre 1866):

1. Ueber Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknete Substanz:

| | | Berechnet für $C_6H_{10}O_7$. |
|---|---|---|
| C | 36.59 | 36.94 |
| H | 5.37 | 5.15. |

2. Lufttrockne Krystalle:

| | | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | $C_6H_{10}O_7 . H_2O$. | $C_6H_8O_7 . H_2O$. |
| C | 34.18 | 33.96 | 34.29 |
| H | 6.03 | 5.66 | 4.76. |

Aus dieser Säure erhielt ich durch Neutralisiren mit Kalkwasser und Eineugen ein Calciumsalz, das von dem damals bekannten und den durch meine Untersuchungen später bekannt gewordenen Calciumsalzen der Citronsäure (die ich eigens dieses Vergleiches halber dargestellt und studirt habe) ganz verschieden ist, ein sandiges, weisses Pulver darstellt und dem nach mehrfachen Kalk- und Krystallwasserbestimmungen (15.43 pCt. Ca, 33.6 pCt. $H_2O$) die Formel

$$Ca_3(C_6H_7O_3)_2 . 14 H_2O$$

zukäme.

Durch trockne Destillation dieser Säure erhielt ich neben Aceton, Essigsäure und theerigen Produkten das Anhydrid einer Pyrosäure, welches beim Stehen über Schwefelsäure mit Wasser eine in langen Säulen krystallisirende, nach dem Pressen rein weiss aussehende Säure bildete. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 65° gefunden und sublimirte bei dieser Temperatur bereits ein Theil der Säure in feinen Nadeln, Citraconsäure schmilzt erst bei 80°, Brenzweinsäure bei 112.5° (Kekulé). Beim Erhitzen mit Wasserdämpfen verflüchtete sich diese

Säure vollständig und sehr leicht. Diese Pyrosäure wurde der Elementaranalyse unterworfen und erhalten:

| | | Berechnet für $C_5H_8O_4$. | $C_5H_6O_4$. |
|---|---|---|---|
| C | 46.29 | 45.45 | 46.16 |
| H | 5.93 | 6.06 | 4.61. |

Diese Zahlen stimmen nun nicht vollkommen mit den zu erwartenden, mit denen der Brenzweinsäure identischen Zahlen überein, noch weniger aber mit denen für Citraconsäure, und die Untersuchung einiger Salze erwies dieselben als homogen und als sowohl von denen der Brenzweinsäure, als denen der Citraconsäure verschieden. (Ich habe zum Vergleiche die entsprechenden Salze der Citraconsäure eigens dargestellt, analysirt und in Liebig's Annalen Bd. 148, S. 325 und Bd. 170, S. 191 beschrieben.)

Ich stelle hier vergleichsweise die Formeln der Salze der drei Säuren zusammen:

| Neue Pyrosäure. | Pyroweinsäure. | Citraconsäure. |
|---|---|---|
| | Calciumsalz: | |
| $CaC_5H_6O_4 . H_2O$ | $CaC_5H_6O_4 . 2H_2O$ (Wenig löslich in $H_2O$) | $CaC_5H_4O_4 . 5H_2O$ (Leicht löslich). |
| | Bariumsalz: | |
| $BaC_5H_6O_4 . 2H_2O$ | (Sehr leicht löslich) | $2BaC_5H_4O_4 . 5H_2O$ (Unlöslich in $H_2O$). |
| | Bleisalz: | |
| $PbC_5H_6O_4 . 2H_2O$ (Unlöslich in $H_2O$, krystallinisch.) | (In $H_2O$ löslich). | |

Ich habe mich, gestützt auf die mitgetheilten Beobachtungen, trotzdem mir die Darstellung der zuerst als Hydrosäure betrachteten Säure öfters aus nicht zu ermittelnden Ursachen misslang, auch dann nicht für überzeugt gehalten, dass eine andere Säure aus Citronsäure unter den von mir beschriebenen Verhältnissen nicht entstehe, als ich schon längst wie Hr. Claus die Existenz einer Hydrocitronsäure aus theoretischen Gründen für höchst unwahrscheinlich hielt und mich die Mühe nicht verdriessen lassen, die Salze der Citronsäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, da möglicherweise ein Fall von Isomerie vorliegen konnte, den auch Rochleder bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronsäure beobachtet zu haben glaubte.

Das eingehende Studium der Salze der Citronsäure sollte der Wiederaufnahme der Arbeit über die Einwirkung von Natrium auf Citronsäure vorhergehen, gewann aber selbst eine unerwartete Ausdehnung durch Entdeckung einer grossen Reihe neuer Combinationen, die leicht zur Annahme isomerischer Säuren hätten verleiten

können. Doch geben alle neuen Salze das von mir beschriebene, höchst characteristische Bariumsalz $4\,Ba_3\,(C_6\,H_5\,O_7)_2\,.\,7\,H_2\,O$ und können dieselben daher nicht als Stütze der Annahme isomerischer Verwandlungen der Citronsäure dienen.

Ich glaube vielmehr, dass die von mir zuweilen nach Einwirkung von Natrium auf Citronsäure beobachtete Säure Carballylsäure oder ein Isomeres derselben war, mit welcher Annahme dann auch alle analytischen Resultate (mit Hinzurechnung von 1 Molekül Krystallwasser zu der im Vacuum getrockneten Säure), das Verhalten der Säure zu Eisenchlorid in neutraler Lösung (nicht der freien Säure wie Hr. Claus anzunehmen scheint), ihre Unlöslichkeit in Aether und die Zusammensetzung der Pyrosäure völlig übereinstimmt.

Die Entstehung einer Säure von der Zusammensetzung der Carballylsäure aus Citronsäure unter der Einwirkung von Natrium liesse sich in ungezwungener Weise erklären:

$$2\,C_3\,H_4\,(OH)\left\langle\begin{matrix}COONa\\COONa\\COONa\end{matrix}\right. = \\ \quad | \\ Na_2$$

$$2\,C_3\,H_5\left\langle\begin{matrix}COONa\\COONa\\COONa\end{matrix}\right. + Na_2\,O.$$

Diese Reaction könnte aber nach meinen Erfahrungen und den Versuchen des Hrn. Claus nur unter ganz besonders günstigen, nicht leicht zu treffenden Bedingungen sich vollziehen, wie ja von anderer Seite ebenfalls beobachtet wurde, dass gewisse Reactionen mit Natrium beim Versuch einer Wiederholung aus ganz unfassbaren Ursachen misslangen.

Ich kann zunächst keine absoluten Beweise für meine Ansicht beibringen, und fühle selbst recht wohl die Mängel, die meinen experimentellen Erhebungen, trotz der denselben gegebenen grossen Ausdehnung anhaften, glaube aber die Wahrscheinlichkeit meiner Annahme durch Mittheilung der Resultate, welche ich beim Studium anderer Citronsäurederivate erhielt, stützen zu können.

Ich versuchte das trotz einer kurzen Mittheilung von Demondesir bisher unbekannt gebliebene Amid der Citronsäure durch Einwirkung von Ammoniak auf Citronsäureäthylester zu gewinnen. Ich stellte den Ester durch Sättigen einer alkoholischen Citronsäurelösung mit Salzsäure, Erhitzen der gesättigten Lösung auf dem Dampfbade bis keine Destillationsprodukte mehr auftraten, Waschen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction und Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure dar. Vielfach variirte Versuche zeigten, dass beim Erhitzen des so gewonnenen Esters mit alkoholischer oder

wässeriger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 120° unkrystallisirbare, sich an der Luft intensiv grün und blau färbende Produkte erhalten werden. Inzwischen hat Sarandinaki (diese Berichte V, 1100) ein durch Digeriren von „neutralem Aethyläther der Citronsäure" mit alkoholischer Ammoniaklösung in geschlossenen Röhren bei 75 — 110° erhaltenes Produkt, von ihm Citramethan genannt, beschrieben. Diesem Körper kommt nach Sarandinaki die Formel $C_3H_4OH\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$ zu, und er soll ein amorphes, dunkelgrünes, hygroskopisches Pulver sein, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst und dessen Lösungen ein grosses Färbevermögen besitzen.

Eine nähere Beschreibung und eine Analyse des von Demondesir dargestellten Citramides ist mir nicht bekannt geworden.

Bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf nach oben erwähnter Weise dargestellten Citronsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur in luftdicht verschlossenen Gefässen erhielt ich nach monatelangem Stehen einen in warzenförmig vereinigten Nadeln sich an die Gefässwände fest ansetzenden Körper, der stets oberflächlich grün gefärbt ist und dessen Mutterlaugen auf dem Dampfbade sehr bald eine starke Fluorescenz, dann eine intensiv grüne und intensiv blaue Farbe annehmen. Noch intensiver gefärbte Lösungen erhält man durch Erhitzen des Esters mit wässeriger Ammoniaklösung auf 100 — 120°. Dieselben werden indess bald schon auf dem Dampfbade und nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur missfarbig. Krystallinische Produkte konnte ich bis jetzt derselben nicht abgewinnen.

Zu einer Analyse, die mein Assistent, Hr. Gramp, auszuführen die Güte hatte, wurden warzenförmige Krystallaggregate benützt, die nur oberflächlich sehr wenig grün gefärbt, innen aber ganz farblos waren. Hr. Gramp erhielt damit die nachstehenden Resultate:

1. 0.2894 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Natronkalk 0.07934 Grm. $NH_3$ = 29.17 pCt. N.

2. 0.2347 Grm. Substanz gaben 0.1407 Grm. $H_2O$ = 6.65 pCt. H und 0.3305 Grm. $CO_2$ = 38.40 pCt. C.

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass dieser Körper das Triamid der Amidocitronsäure von der Formel:

$$C_3H_4(NH_2)\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$$

ist.

| | Berechnet für $C_6H_{12}N_4O_3$. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | 72 | 38.30 | 38.40 |
| $H_{12}$ | 12 | 6.38 | 6.65 |
| $N_4$ | 56 | 29.79 | 29.17 |
| $O_3$ | 48 | 25.53 | — |
| | | 100.00. | |

Die Erklärung der Entstehung dieses Körpers erfordert noch eine Reihe von Versuchen. Entweder war bereits in dem benützten Ester das vierte Hydroxylatom äthylirt und dieser von der Formel:

$$C_3H_4(C_2H_5O)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

und die Entstehung des Amidoamides erfolgte gemäss der Gleichung:

$$C_3.H_4(C_2H_5O)[COOC_2H_5]_3 + 4NH_3 = C_3H_4.NH_2(CONH_2)_3 + 4C_2H_5OH,$$

oder in dem Triäthylester der Citronsäure wurde auch das nichtäthylirte Hydroxyl amidirt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_3H_4(OH)[COOC_2H_5]_3 + 4NH_3 = C_3H_4(NH_2)[CONH_2)_3 + 3C_2H_5OH + H_2O.$$

Beide wohl allein möglichen Entstehungsweisen sind gleich auffallend und erfordert ihre Annahme sehr sichere Beweise. Aconitsaures Aethyl giebt, in gleicher Weise behandelt, keine Krystallisationen und keine gefärbten Lösungen. Durch eine alkoholische Lösung von Aethylamin konnte ich ebenso wenig aus Citronsäureester krystallisirbare oder gefärbte, wohl aber stark fluorescirende Produkte erhalten.

Die vorliegenden Analysen des Citronsäureesters, sowie die Characteristik dieses Körpers durch die verschiedenen Forscher, denen wir Mittheilungen über denselben verdanken, sind keineswegs befriedigend und übereinstimmend. Ich habe daher das Studium auch dieses Körpers in der Absicht von Neuem aufgenommen, die Entstehungsweise des Amidocitrotriamides aufzuklären und behalte mir die weitere Untersuchung dieses sehr interessanten Citronsäureabkömmlings vor.

Schon jetzt können wir aus dessen Entstehung den Schluss ziehen, dass das sogenannte alkoholische Hydroxylatom in der Citronsäure sehr leicht zu Umsetzungen geneigt sein muss, und daher die Entstehung einer Säure von der Formel der Carballylsäure bei der Einwirkung von Natrium auf Citronsäure in der oben angedeuteten Weise nichts Befremdendes bietet.

Im Anschlusse an diese Mittheilungen möchte ich noch bemerken, dass auch das Studium der Monäthylcitronsäure in meinem Laboratorium begonnen wurde. Schon im vorigen Jahre hatte Hr. Kreitmair auf meine Veranlassung die Einwirkung von Citronsäure auf essigsaures Aethyl zu studiren begonnen und dabei beobachtet, dass bei der Wärme des Dampfbades am Rückflusskühler Citronsäure auf den Essigsäureäthylester unter Entbindung von Essigsäure einwirkt, nach deren Entfernung als Hauptprodukte unveränderte Citronsäure und Monäthylcitronsäure neben anderen, in geringer Menge auf-

tretenden Körpern, wahrscheinlich Triäthylcitronester und Diäthylcitronsäure, sich finden.

Hr. Kreitmair neutralisirte die rückständigen Produkte nach Verjagung der Essigsäure in einem 100° warmen Luftstrome mit Natriumcarbonat und versetzte die concentrirte, wässerige Lösung, nachdem etwa vorhandenes, citronsaures Natrium auskrystallisirt war, mit Alkohol, wobei das Monäthylsalz krystallinisch ausgeschieden wurde. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation mit nachfolgendem Filtriren auf der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure wurde ein Salz erhalten, das bei der Analyse 17.41 pCt. Na gab (0.386 Grm. gaben 0.2075 Grm. $Na_2SO_4$). Dieses Salz ist ausserordentlich hygroscopisch und zerfliesst deshalb an der Luft rasch. Die Entstehung der Säure lässt sich ausdrücken durch:

$$C_3H_4OH\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix} + C_2H_5C_2H_3O_2 =$$

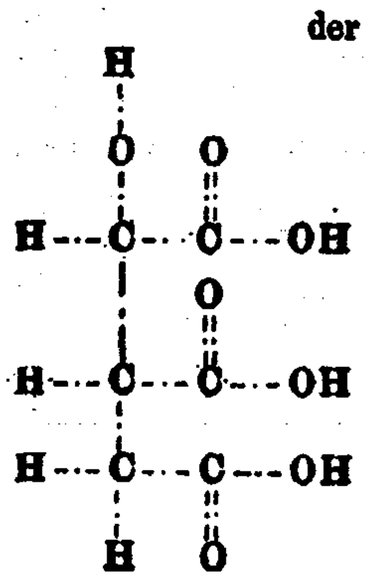
$$C_3H_4OH\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\\COOH\end{matrix} + HC_2H_3O_2.$$

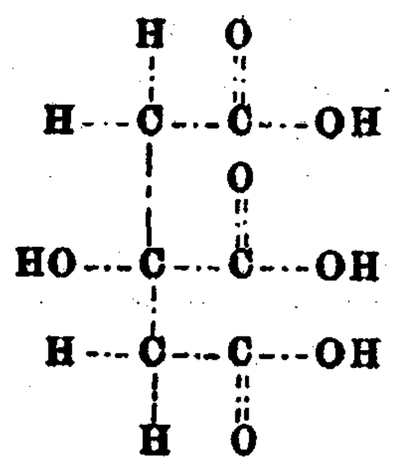
Hr. Kreitmair hatte beabsichtigt, Monäthylcitronsäuren von verschiedenen Entstehungsweisen darzustellen und zu vergleichen, um zu ermitteln, ob mehrere Isomerien dieser Säure existiren. Die Formel der Citronsäure lässt sowohl die Möglichkeit isomerer Citronsäuren, sowie isomerer Monäthylcitronsäuren zu, und insofern die Kenntniss dieser Säuren ein grosses Interesse für die Aufklärung der Constitution der Citronsäure bietet, kann ich es nur freudig begrüssen, wenn Hr. Claus die von ihm allerdings nicht auf dem einfachsten Wege erhaltene Monäthylcitronsäure ebenfalls einem eingehenden Studium unterzieht.

Durch die verschiedene Stellung des alkoholischen Hydroxylatoms sind zwei isomere Citronsäuren bedingt.

Erste Isomerie — Zweite Isomerie

der Citronsäure.

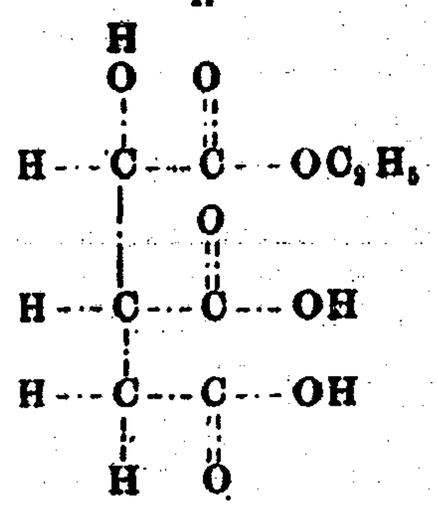




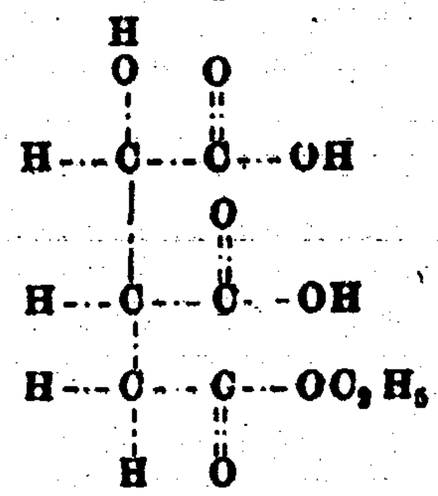
Man könnte die erste „primäre", die zweite „sekundäre Citronsäure nach dem Character der in diesen Säuren enthaltenen Alkoholradikale nennen. Von jeder der beiden Isomerien können sich je zwei verschiedene Monäthylsäuren ableiten:

I.

1.

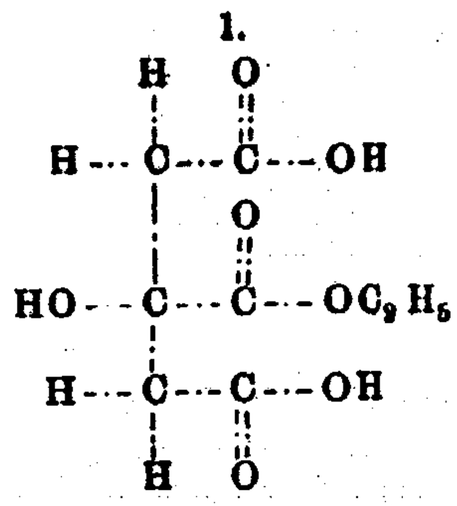


2.

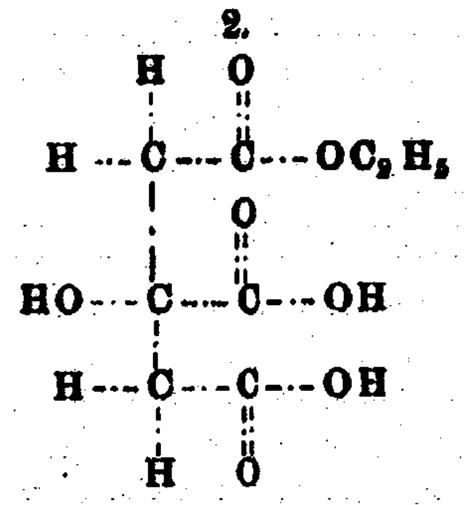


II.

1.



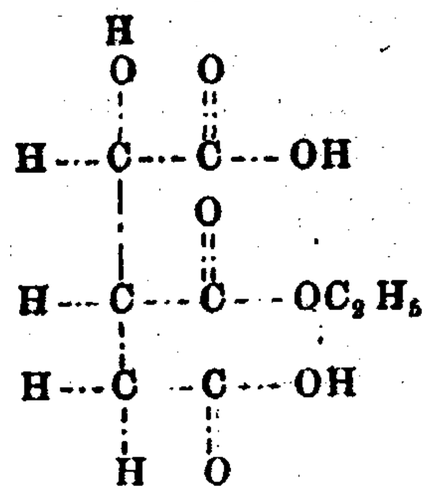
2.



Von der primären Säure wäre sogar noch eine dritte, von den beiden ersten verschiedene Aethylsäure denkbar:

I.

3.



Sollte auch in dem alkoholischen Hydroxylatom der H durch $C_2H_5$ ersetzbar sein, so würde dadurch die Anzahl der möglichen Monäthylsäuren noch bedeutend vermehrt werden. Eine Anzahl der von mir dargestellten 4 metallischen Citrate macht dies, wie ich schon früher bemerkte, sehr wahrscheinlich.

Aus diesen Darlegungen geht die Mangelhaftigkeit unserer jetzigen Kenntnisse der Citronsäure und das Bedürfniss weiterer Untersuchungen dieser selbst und ihrer Abkömmlinge hervor.

---

## 212. Hermann Kaemmerer: Ueber die Einwirkung der Carbonsäuren auf Aethylacetester.

(Aus dem chem. Laboratorium der königl. Industrieschule in Nürnberg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Es wurde bisher fast ausnahmslos angenommen, die Ester könnten keine doppelten Umlegungen eingehen, wie sie bei den Metalldesivaten der Säuren so häufig eintreten. Einzelne entgegen stehende Beobachtungen konnten diese Ansicht der meisten Chemiker nicht erschüttern und so blieb bisher auch die Einwirkung freier Säuren auf Ester, die leichte Zersetzbarkeit versprachen, wie die Acetester, unversucht. Ich habe eine Versuchsreihe in dieser Richtung begonnen, hoffend, es werde sich dadurch unter Anderem auch eine neue praktikable Methode zur Darstellung von Estern und Estersäuren begründen lassen.

Ein Resultat dieser Versuche war bereits in der vorhergehenden Mittheilung berichtet, die Entstehung einer Monaethylcitronsäure durch Einwirkung von getrockneter Citronsäure auf Aethylacetester.

Oxalsäure wirkt im wasserfreien Zustande schon bei gewönlicher Temperatur auf Aethylacetester ein. Hat man Oxalsäure mit dem Ester vermischt, so kann man schon nach kurzer Zeit durch Verdunstenlassen einer Probe auf der Hand den Geruch der Essigsäure wahrnehmen; nach längerer Zeit tritt bei dieser Probe, nachdem sich Acetester und Säure verflüchtigt haben, auch der charakteristische Geruch des Aethyloxalesters auf. Auf dem Dampfbade am Rückflusskühler vollzieht sich die Zersetzung bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aethylacetester in etwa 24 Stunden, und nach der Destillation auf dem Dampfbade, Entfernung der Essigsäure durch einen starken 100° warmen Luftstrom erhält man ein Gemenge von Aethyloxalester und Aethyloxalsäure, die man in bekannter Weise trennen kann.

Benzoësäure scheint selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 180° den Aethylacetester nicht zu zersetzen. Ob umgekehrt Essigsäure den Aethylbenzoëester zu zersetzen vermag, habe ich noch nicht festgestellt.

Ich gebe diese unvollständigen Beobachtungen, weil ich in der vorhergehenden Mittheilung gezwungen war den Gegenstand zu berühren, und ich glaube auf die Zersetzbarkeit des Aethylacetesters als eines vielleicht manchmal mit Vortheil zu Darstellung von Erstern und Estersäuren und zum Studium von Isomerien solcher brauchbaren Mittels aufmerksam machen zu dürfen und bemerke noch, dass ich beabsichtige, auch Alkohole und Phenole auf diesen Körper einwirken zu lassen.

---

## 213. E. Frhr. v. Bibra: Geschwärztes Chlorsilber und Silberchlorür.

Bei einer grösseren Reihe von Untersuchungen über verschiedene Silberverbindungen bin ich, in Bezug auf das durch Belichten geschwärzte Chlorsilber, zu dem Schlussresultate gekommen, dass dasselbe nicht als Silberchlorür betrachtet werden darf. Bei der Analyse von Silberchlorür dagegen, dargestellt durch Behandlung von citronensaurem Silberoxydul mit Salzsäure, fand ich, im Mittel von 15 gut stimmenden Versuchen:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| AgCl | 80.22 | 79.95 |
| Ag | 19.78 | 20.05, |

was, wie ich glaube, ungezwungen zu der Formel führt: $Ag_4 Cl_3$.

Ausführlich wird die Arbeit an einem anderen Orte besprochen werden.

---

## 214. F. Fittica: Ueber die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 127° und Berichtigung über die so betitelte fünfte Dinitrobenzoësäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

In meiner vorigen Mittheilung habe ich die weiteren Versuche über die vierte Mononitrobenzoësäure kurz beschrieben. Neuerdings erhielt ich nun auch den als Metanitrobenzoësäure gekannten Körper aus einem Gemisch, das neben diesem Letzteren noch die „vierte" Nitrosäure enthielt und welches bei etwas höherer Temperatur entstanden war, als das früher von mir erwähnte (138—141° Schmp.). Aus dem schwerlöslichen Theil der Bariumsalze desselben wurde eine Nitrobenzoësäure abgeschieden, die genau bei 140° schmolz und einen mehr herben, als bitteren Geschmack besass. Die daraus gewonnene Amidosäure zeigte den Schmelzpunkt bei 174°, war in kaltem Wasser schwierig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, ganz nach

den Angaben von Hübner und Biedermann, und gab ein Zinndoppelsalz, aus weissen, kleinen Nadeln bestehend, welche bei höherer Temperatur als 250° unter Bräunung schmolzen und in Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure leicht löslich waren.

Obgleich nun durch die kürzlichen Publikationen von Griess, Erlenmeyer, Ladenburg, Hübner schon die bei 141° schmelzende Metanitrobenzoësäure als einheitliche Substanz reclamirt worden ist, so habe ich doch diese meine Beobachtung zu veröffentlichen nicht unterlassen wollen, aus zweierlei Gründen. Erstens, weil ich es lebhaft bedauere, den oben genannten ausgezeichneten Forschern gegenüber vielleicht zu eilfertig in meinen Schlüssen gewesen zu sein, zweitens aber, weil dadurch die Existenz der bei 127° schmelzenden Säure gesicherter erscheint. Ich habe begreiflicher Weise vergleichende Untersuchungen dieser beiden Körper angestellt, welche ich unter Anderem demnächst in den Annalen ausführlich niederzulegen gedenke, wovon ich aber hier kurz das Folgende anführe.

Diejenige, der Nitrosäure von 127° zugehörende Amidosäure ist sehr unterschiedlich von der Metaamidobenzoësäure, obwohl sie dieselbe procentische Zusammensetzung, wie diese, besitzt. Weil sie so sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich löst und durch kochendes Wasser zersetzt wird, ist sie sehr schwer rein darzustellen und führe ich auch daher hier an, dass von mehreren Analysen nur zwei ziemlich gute Resultate für die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$ gegeben haben. Diese Amidosäure zeigt in ziemlich reinem Zustande den Schmelzpunkt bei 154°, wie früher von mir notirt, und entsteht unter heftiger Reaction beim Erwärmen der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt sie in blumenkohlartigen, röthlichbräunlichen Massen, aus Wasser in mikroskopischen, gelbbräunlichen Nadeln. Von der Metaamidobenzoësäure ist sie ausserdem noch scharf durch ihr Zinndoppelsalz unterschieden, welches in gelblichen Nadeln krystallisirt, leicht in Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure löslich ist und bei 143° schmilzt, während das entsprechende Salz der Metaamidobenzoësäure sich wie oben angegeben verhält. Der Aethyläther der Letzteren ist von V. Meyer und O. Stüber mit dem Schmelzpunkte 40°.5 angegeben. Ich fand kürzlich 39° bei dem Aether meiner neuen Säure, doch mache ich darauf aufmerksam, dass frühere Angaben von Kopp[1]) und Chancel[2]) den Schmelzpunkt des Aethers der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure zu 47° resp. 42° angeben.

Nach Obigem darf ich nun wohl mit einiger Sicherheit behaupten,

[1]) Jahresb. 1848, 787.
[2]) Jahresb. 1849, 827.

dass noch eine fünfte Mononitrobenzoësäure existirt, welche aber schon längst und zwar von Allen die erste erhalten worden ist. (Mulder, Willbrandt und Beilstein, Mills.) Am leichtesten entsteht sie neben etwas Orthosäure dadurch, dass man in ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Thl. conc. gelblicher Salpetersäure und 2 Thl. Schwefelsäure 1 Thl. gepulverte Benzoësäure einträgt, welches ohne Entbindung rother Dämpfe vor sich geht.

Gegen die Beobachtung von H. Salkowski[1]) bemerke ich nur, dass, wenn eine Säure vom niedrigeren Schmelzpunkte nach zehnmaligem Umkrystallisiren denselben bedeutend erhöht, mindestens die Frage aufgeworfen werden darf, ob nun diese beiden Säuren noch identisch sind. Meinen, sowie den früheren Beobachtungen zufolge scheint wirklich die eine Säure in die andere (mit anderen Eigenschaften) durch höhere Temperatur übergeführt werden zu können, und werde ich die Versuche nach dieser Richtung hin noch weiter ausdehnen.

Obgleich zu theoretischen Schlussfolgerungen obige Thatsachen noch nicht völlig berechtigen mögen, so erlaube ich mir doch der Ansicht von Erlenmeyer zu entgegnen, dass nicht einzusehen ist, warum denn die neuen Säuren, wenn sie Combinationen zweier oder mehrerer bekannter Nitrobenzoësäuren sind, nicht bei ihrer Reduction in zwei oder mehrere Amidosäuren zerfallen. Bei der Nitrobenzoësäure von 178° ein Doppelmolekül annehmen zu müssen, scheint mir einstweilen mehr als wahrscheinlich, aber in Betreff der Säure von 127° ist diese Annahme vielleicht nicht zutreffend.

---

Ich bedaure, eine Berichtigung über die „fünfte Dinitrobenzoësäure" machen zu müssen. Die merkwürdig genau mit Dinitrobenzoësäure stimmende Kohlenstoffwasserstoffbestimmung hat mich zu einer Voreiligkeit verleitet. Wie VIII, S. 256 dieser Berichte angegeben ist, entsteht die Substanz aus Orthonitrotoluol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Es ergab nun kürzlich die Stickstoffbestimmung gute Resultate für Mononitrophtalsäure. Weil aber der Kohlenstoffgehalt dieser letzteren ca. 5 pCt. höher ist, als derjenige der Dinitrobenzoësäure, so war offenbar meine Substanz noch nicht rein. Die Möglichkeit der Entstehung einer Nitrophtalsäure aus Nitrotoluol konnte mir natürlich kaum in den Sinn kommen, obwohl Carius aus Benzol Benzoësäure und Hr. Hassenpflug im hiesigen Laboratorium kürzlich aus Nitrobenzol eine Nitrobenzoësäure gewann, welche, beiläufig gesagt, eine „sechste" zu werden verspricht. Jedenfalls werde ich demnächst grössere Mengen Orthonitrotoluol oxydiren und reservire mir diese Untersuchungen hiermit, welche die Constitution der fraglichen Säure hoffentlich aufklären werden.

[1]) Diese Ber. VIII, S. 687.

## 215. D. Mendelejeff: Bemerkung bezüglich der Erwiderung Hrn. Siljeström's

(Eingegangen am 28. Mai.)

Aus den von mir und Kirpitscheff über die Zusammendrückbarkeit verdünnter Luft angestellten Versuchen (Bulletin de l'Ac. de St. Petersbourg, T. XIX, pag. 466, im April 1874) ging hervor, dass, mit der Abnahme des Druckes, das Produkt $pv$ ($p$ = Druck, $v$ = Volum), oder, was gleichbedeutend ist, der Quotient $\frac{E}{a}$ ($E$ = Elasticität, $a$ = Dichtigkeit) kleiner werden. Hr. Siljeström (Pogg. Ann. 1874, April und Mai) folgerte aus seinen Untersuchungen das Entgegengesetzte, d. h. dass $pv$, oder $\frac{E}{a}$ hier grösser werden. Dieser Widerspruch findet seine Erklärung (diese Ber. VII, S. 1389) in den von Hrn. Siljeström seinen, aus den Versuchen resultirenden Folgerungen zu Grunde gelegten unregelrechten Methoden, obwohl die mangelhafte Beobachtungsweise Hrn. Siljeström's an und für sich schon genügt, diesen Widerspruch zu motiviren.

Gegenwärtig sucht Hr. Siljeström (diese Berichte VIII, S. 576) seine Meinung aufrecht zu erhalten, indem er am Ende der Abhandlung seine Schlussfolgerungen mit denen Regnault's zusammenstellt und sich mit einzelnen meiner Einwendungen einverstanden erklärt, andere dagegen abweist.

Nicht gesonnen, durch Detailerörterungen die Discussion dieser Frage in die Länge zu ziehen, stelle ich die Beurtheilung Hrn. Siljeström's und meiner Arbeit dem Leser anheim. Ich beschränke mich hier auf die Vorführung eines (der besten) Zahlenresultates Hrn. Siljeström's, welches zeigt, in wie weit seine Schlussfolgerungen den von ihm beobachteten Zahlen entsprechen.

Siljeström fand im Mittel, dass, wenn ein Luftvolum von 2689.43 CC. bei 759 Mm. Druck (Pogg. Ann. CLI, S. 462) sich auf 1260.23 + 2689.43 = 3949.66 CC. ausdehnt, der Druck um so viel kleiner wird, um wie viel 1 kleiner ist als 1.47209 (l. c. S. 577), d. h., man erhält einen Druck von 515.59 Mm. (nach dem Mariotte'schen Gesetze müsste 516.83 Mm. erhalten werden). Daraus schliesst er (diese Ber. VIII, S. 582), dass, wenn $pv$ (oder $\frac{E}{a}$, wie Hr. Siljeström bezeichnet) bei dem Druck einer Atmosphäre gleich 1 angenommen wird, sich für $pv$ bei einem 517 Mm. naheliegenden Druck der Werth 1.000145 ergiebt.

Ich behaupte, dass diese Schlussfolgerung mit den Beobachtungsdaten, aus denen allein Hr. Siljeström dieselben ableiten müsste, nicht im Einklang steht, weil:

| Druck $p$ Min. | Volum $v$ in Litern | Produkt $pv$. | Verhältniss der Produkte. |
|---|---|---|---|
| 759 | 2689.43 | 2041.3 | 1.00000 |
| 515.59 | 3949.66 | 2036.4 | 0.99762, |

d. h. mit dem Kleinerwerden von $p$ wird das Produkt $pv$ kleiner, wie ich behauptet habe, und welches den Schlüssen Hrn. Siljeström's widerspricht. Auf demselben einfachen arithmetischem Wege kann man sich von der Unhaltbarkeit aller übrigen Schlussfolgerungen überzeugen, wozu übrigens die von mir in meiner früheren Abhandlung (diese Berichte VII, S. 1339) angewandte algebraische Beweisführung schon vollkommen hinreichend wäre.

Unter Anderem will ich aus Hrn. Siljeström's Erwiderung nur die Bemerkung hervorheben, dass, wie er sagt, er meine Arbeit leider nur aus den kurzen Mittheilungen einiger Journale kenne und daher nicht im Stande sei, dieselbe zu beurtheilen. Gegenwärtig ist unter dem Titel: „Experimentelle Untersuchungen über die Elasticität der Gase", (quarto, mit XII Tafeln, russ.), der erste Band der Berichte über meine Arbeit erschienen und S. 211—248 wird Hr. Siljeström die Beschreibung meiner, ihn interessirenden Beobachtungen und die Zusammenstellung derselben mit den seinigen finden. Im 2. Capitel dieses Werkes sind die Formeln, vermittelst welcher sich der mögliche und wahrscheinliche Beobachtungsfehler berechnen lässt, angeführt; Capitel 4 enthält die Beschreibung der „selbstständigen Controlirung" der Barometer; Capitel 7 die an meinen Kathetometern vorgenommene Modification (dieselben sind mit einem Ocularmikrometer versehen); ich hoffe, dass sie dazu beitragen werden, einige seiner Mis-verständnisse aufzuklären. Mein Werk ist durch die Buchhandlungen der HHrn. Nadejin oder Rikker in St. Petersburg zu beziehen, falls aber Hr. Siljeström mir seine Adresse mittheilen wollte, bin ich gerne bereit, es ihm zuzusenden. Hierbei folgt mein Werk für die Bibliothek der Gesellschaft.

---

## 216. Karl Heumann: Zur Theorie leuchtender Flammen.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Entleuchtung kohlenstoffhaltiger Flammen wurde in letzter Zeit mehrfach discutirt, aber die Ansichten der verschiedenen Beobachter stehen sich noch schroff gegenüber. W. Stein[1]) gelangte zu dem Schluss, die Entleuchtung durch indifferente Gase sei unzweifelhaft nur die Folge der Verdünnung, welche den Sauerstoff der äusseren Luft veranlasse, in die Flamme einzutreten und sämmtlichen Kohlen-

[1]) J. f. prakt. Ch. Bd. 9, 180.

stoff in Kohlenoxyd zu verwandeln. R. Blochmann[1]) hatte, gleichfalls betont, dass bei der durch indifferente Gase entleuchteten Flamme eine relativ geringere Menge brennbarer Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung komme. Bei der Bunsen'schen Flamme finde bereits in der inneren Verbrennungszone Zersetzung des Leuchtgases durch den mitgerissenen Sauerstoff statt, in Folge deren Wasserstoff und Kohlenoxyd auftreten, also Gase, welche auch unter gewöhnlichen Verhältnissen mit nichtleuchtender Flamme verbrennen. Frankland's Hypothese schreibt bekanntlich speciell der Dichtigkeit der Flammengase eine Hauptwirkung auf die Leuchtkraft zu.

Allem diesem entgegen bewies F. Wibel[2]), dass eine durch Luft oder indifferentes Gas entleuchtete Flamme wieder hellleuchtend wird, wenn man die Brennerröhre zum Glühen erhitzt.

In diesem Fall muss die Verdünnung der Flammengase und die Menge der eingesaugten Luft grösser sein, und dennoch wird die Flamme leuchtend.

Wibel zieht nun aus diesem Versuch einen Schluss, in welchem er die Auffassung Frankland's, Stein's und Blochmann's verwirft, dabei aber, wie mir scheint, in ein entgegengesetztes Extrem geräth. Seine These besagt, dass das Entleuchten bei den Knapp'schen Versuchen, wie bei dem einfachen Bunsen'schen Brenner nicht in einer Verdünnung der Flammengase, weder im Sinne Blochmann's (Stein's), noch Frankland's begründet sei, sondern vielmehr auf der Abkühlung des Flammeninneren durch die eintretenden Gase beruhe.

Dieser Satz, in seiner Allgemeinheit so ausgesprochen, kann jedoch für die Entleuchtung mit Luft im Bunsen'schen Brenner schon allein aus dem Grund keine unbedingte Gültigkeit haben, weil ja alsdann die entleuchtete Flamme kühler sein müsste, als die leuchtende, während doch die tägliche Erfahrung zeigt, dass eine blau brennende Bunsen'sche Flamme eine viel höhere Temperatur besitzt, wie die leuchtende.

Der Sauerstoffgehalt der einströmenden Luft kann hier nicht als Einwand geltend gemacht werden, denn beim Erhitzen der Brennerröhre tritt in dieser Beziehung keine wesentliche Aenderung ein, und dennoch erfolgt das Leuchten.

Vielleicht liesse sich der Einwurf erheben, dass die durch Erhitzen der Brennerröhre zugeführte Wärme schliesslich doch nur dazu diene, die von der eintretenden Luft absorbirte Wärmemenge, welche vorher der Leuchtkraft zu Gute kam, wieder zu ersetzen. Dem widerspricht aber gerade die Thatsache, dass die durch Luft entleuchtete

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 168, 355.
[2]) Diese Berichte VIII, 226.

Flamme bei Weitem heisser ist, als die leuchtende, und also von einer Temperaturerniedrigung der leuchtenden Materie nicht die Rede sein kann [1]).

Es bleibt also nur übrig anzuerkennen, dass die Verdünnung der brennbaren Gase in der That ein wichtiger Factor ist und für sich allein — ganz abgesehen von der eintretenden Wärmebindung — die Flamme entleuchten kann. Demnach ist anzunehmen, dass ein Gemisch aus Leuchtgas und indifferentem Gas eine höhere absolute Temperatur nöthig hat, um zu leuchten, als das unverdünnte Leuchtgas für sich.

Wibel's Versuch beweist also nicht, dass die Abkühlung des Flammeninneren ausschliesslich die Ursache des Entleuchtens ist, weil ja die Flamme durch die eintretenden, indifferenten Gase in ihrer Zusammensetzung sehr wesentlich geändert wird.

Die Wahrheit wird daher wohl zwischen den entgegengesetzten Ansichten der oben genannten Beobachter in der Mitte liegen und das Entleuchten der kohlenstoffhaltigen Flammen durch Zuführung von Luft oder indifferentem Gas ausser auf der abkühlenden Wirkung [2]) allerdings auch auf einer Verdünnung der Flammengase beruhen, wobei aber ein Gasgemisch entsteht, welches, um leuchtend zu brennen, eine höhere Temperatur nöthig hat, als die leuchtende, verdünnte Flamme selbst vorher besass.

Die Stütze, welche Wibel in dem Verhalten der Flamme aus Leuchtgas und Sauerstoff für seine Theorie fand, erklärt meine Anschauung in der überzeugendsten Weise. Jene Flamme ist, wie Wibel fand, äusserst schwer zu entleuchten, und zwar aus dem Grund, weil die Flammentemperatur bei Gegenwart reinen Sauerstoffs eine sehr hohe ist. Die Abkühlung, welche durch das eintretende, kalte Sauerstoffgas verursacht wird, sowie die absolute Temperaturerhöhung, welche das Gasgemisch mehr bedarf, um leuchtend zu brennen, werden ganz oder fast ganz durch die intensive Hitze ausgeglichen, welche die energische, concentrirtere Verbrennung bei Gegenwart des reinen Sauerstoffs hervorbringt. Darum ist die Entleuchtung eine so schwierige; dass sie bei sehr starkem Sauerstoffstrom und bei Anwendung eines abkühlenden Drathnetzes endlich doch eintritt, ist selbstverständlich. (S. auch unten über die Entleuchtung durch ein Uebermaass von Sauerstoff.)

Dass die Einführung von Sauerstoffgas in geeigneter Weise eine Gasflamme äusserst hellleuchtend macht, beruht gleichfalls auf der Hervorrufung der höchst möglichen Temperatur, ohne dass, wie bei

---

[1]) Bei Entleuchtung durch sauerstofffreies, indifferentes Gas erniedrigt sich natürlicherweise die Flammentemperatur bedeutend, weil die gegebene Wärmemenge sich dann auf mehr Gas vertheilt.

[2]) S. weiter unten.

Eintritt von Luft, eine das Leuchten beeinträchtigende Verdünnung durch indifferentes Gas stattfindet.

Die hiermit scheinbar im Widerspruch stehende Thatsache, dass aus enger Oeffnung strömendes Leuchtgas in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff mit nichtleuchtender Flamme brennt, beruht jedenfalls auf der energisch oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs, welcher in so grosser Menge in die schmale Flamme hinein diffundirt, dass der äussere, sonst fast unsichtbare Schleier der Flamme auf Kosten des leuchtenden Theils derselben bei Weitem überwiegt.

Auch durch Mangel an Sauerstoff, durch ungenügenden Luftzutritt, kann eine Flamme entleuchtet werden. Ein etwa 4 Ctm. hohes Gasflämmchen, welches aus einer Löthrohrspitze brennt, führt man in das Innere eines etwa 1 Liter haltenden, mit Luft gefüllten Kolbens, dessen Hals abwärts gekehrt ist. Anfangs brennt die Flamme hellleuchtend weiter, wird aber sehr bald blau und schliesslich fast ganz unsichtbar; dann dauert es noch einige Augenblicke, bis sie erlöscht.

Offenbar ist hier die zunehmende Verminderung des Sauerstoffgehalts der im Kolben vorhandenen Luft die Ursache, dass viel indifferentes Gas in die Flamme eindringt, die Flammentemperatur sehr herabgestimmt wird und aus diesen Gründen die Entleuchtung eintritt. Russabscheidung ist bei diesem Versuch nicht wahrzunehmen.

Das Entleuchten durch allzuviel Sauerstoff einerseits und durch zu wenig Sauerstoff andererseits lässt sich in folgender Weise sehr deutlich demonstriren:

1) Ein etwa 1 Liter fassender Kolben wird mit Sauerstoffgas gefüllt und durch seinen nach abwärts gerichteten Hals ein 4—5 Ctm. hohes, leuchtendes Gasflämmchen eingeführt, welches aus einer Löthrohrspitze brennt. Sofort ändert die Flamme ihre Gestalt, der äussere Saum vergrössert sich enorm nach innen zu und verzehrt hierbei den leuchtenden Theil der Flamme fast vollständig. Nur ein ganz kleines, helles Pünktchen repräsentirt noch den leuchtenden Flammenmantel.

2) Nach einiger Zeit, sobald der Sauerstoff durch die Verbrennungsprodukte genügend verdünnt wird, beginnt sich der leuchtende Punkt zu vergrössern, er wird zum Flammenmantel, und die hellleuchtende Flamme zeigt ganz das Aussehen, als befände sie sich in atmosphärischer Luft.

3) Allmälig wird der Sauerstoff noch mehr durch die Verbrennungsgase verdünnt, und die Temperatur der Flamme sinkt immer tiefer. In Folge dessen vermindert sich die Leuchtkraft, die Flamme wird blau, dann fast unsichtbar und erlöscht schliesslich vollständig.

Es ist schwierig, Entleuchtungsversuche aufzufinden, bei welchen nicht mehrere Umstände gleichzeitig die Wirkung hervorbringen können. Folgender Versuch zeigt, dass die Abkühlung allein eine

Flamme entleuchten kann, weil durch einfache Wärmezufuhr die Leuchtkraft wiederherzustellen ist, ohne dass Verdünnung oder Oxydation die Sicherheit der Schlussfolgerung zweifelhaft erscheinen lässt.

4) Aus der Spitze eines Löthrohrs lässt man eine 1—2 Ctm. lange, leuchtende Gasflamme brennen und richtet sie schief gegen eine vertical aufgehängte Platinschale oder einen Tiegeldeckel desselben Metalls, sodass die Flamme sich ausbreitet und eben völlig blau geworden ist[1]). Hierbei wäre man nicht berechtigt, diese längst bekannte Entleuchtung einfach der Abkühlung zuzuschreiben, weil ja die Flamme sich ausgebreitet hat und somit den Bestandtheilen der Luft eine zur Oxydation und Verdünnung der Flammengase viel günstigere Gestalt darbietet.

5) Erhitzt man aber nun die Platinfläche von der entgegengesetzten Seite mit einem horizontal gehaltenen, kräftigen Bunsen'schen Brenner zum Glühen, so wird das Gasflämmchen mit steigender Temperatur immer leuchtender und erhält schliesslich seine frühere Lichtstärke wieder. — Selbstverständlich muss die Platinfläche ganz rein sein und darf nicht vor dem Versuch mit den Fingern berührt werden, da sonst die Flamme Natronfärbung zeigt.

Hierdurch ist bewiesen, dass allein die Temperaturerhöhung das Leuchtendwerden der durch die eingebrachte Platte (auf deren Metall es natürlich nicht ankommt) entleuchteten Flamme bedingte.

6) Wird nunmehr die Bunsen'sche Lampe entfernt, so bleibt das Gasflämmchen noch kurze Zeit leuchtend und wird dann in dem Maasse blau, in welchem sich das Metall abkühlt.

Bei diesem Entleuchtungsversuch durch Abkühlung ist nicht mehr der obige Einwurf zu erheben, dass die Ausbreitung der Flamme irgend welchen Einfluss haben könnte, weil die geringe Volumverminderung, welche durch das Abkühlen verursacht wird, höchstens eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen könnte.

Die Frage, durch welche chemische und physikalische Vorgänge Entleuchtung in Folge von Verdünnung oder Abkühlung der Flammengase eintreten kann, sowie der Streitpunkt, ob die Materie, welche durch ihr Glühen das Leuchten selbst bedingt, aus Kohlenstoff oder vorzugsweise aus dichten Dämpfen besteht, wird durch Vorstehendes nicht berührt, aber der Gegensatz, ob Abkühlung oder Verdünnung die Ursache des Entleuchtens sei, scheint mir dahin entschieden, dass wenigstens drei verschiedene Ursachen, jede für sich, die Entleuchtung bewirken können. In den meisten Fällen werden zwei derselben oder alle drei gleichzeitig thätig sein[2]).

---

[1]) Russabscheidung findet bei der blauen Flamme durchaus nicht statt.

[2]) Im Bunsen'schen Brenner wirken offenbar Abkühlung, Verdünnung und Oxydation gleichzeitig, theils im nämlichen, theils im entgegengesetzten Sinne, und

Die Resultate der oben vorläufig mitgetheilten Beobachtungen stelle ich hier kurz zusammen.

Entleuchtung

kann eintreten:

*a*) Durch Abkühlung (Versuch 6 resp. 4).

*b*) Durch Verdünnung. Das Gasgemisch aus Leuchtgas und indifferentem Gas brennt nur dann leuchtend, wenn seiner Flamme eine viel höhere Temperatur ertheilt wird, als die gewöhnliche leuchtende Gasflamme besitzt. Folglich kann die Entleuchtung nicht allein Folge der bei Zutritt indifferenter Gase stets stattfindenden Wärmebindung sein, sondern die Verdünnung für sich muss entleuchtend wirken.

*c*) Durch energische Zerstörung (Oxydation) der leuchtenden Materie (Versuch 1).

Wiederherstellung der Leuchtkraft.

Bei *a*) Durch Wärmezufuhr (Versuch 5).

Bei *b*) Durch Erhöhung der Flammentemperatur, ausgeführt durch Erhitzen des Gasgemisches oder des indifferenten Gases vor der Verbrennung (Wibel's Versuch; s. auch Anmerkung [1]).

Bei *c*) Durch Verdünnung des Sauerstoffs mit indifferenten Gasen (Versuch 2).

Weitere Versuche werde ich den vorstehenden anreihen, um die Richtigkeit der oben entwickelten Ansicht noch nach anderen Beziehungen hin zu prüfen.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnicums, Mai 1875.

---

machen seine Flamme zum complicirtesten und im Allgemeinen ungeeignetsten Entleuchtungsbeispiel.

[1]) Statt die gemischten Gase in der Brennerröhre zu erhitzen, wie Wibel empfahl, kann man auch das indifferente Gas (Leuchtgas würde zersetzt) vor seinem Eintritt in die Lampe durch eine glühende Röhre leiten und erhält denselben Effekt; nur darf dann keine metallene Brennerröhre verwendet werden, weil diese die heissen Gase zu stark abkühlt. Man stülpt ein Probirrohr, dessen Boden abgesprengt ist, statt der Brennerröhre über die Lampe und schiebt z. B. in beide Luftöffnungen aus Platinblech gerollte Röhren. Die blau brennende Gasflamme wird sofort leuchtend, wenn die Luftröhren zum Glühen erhitzt werden. Um die Natronfärbung der Flamme zu umgehen, legt man auf die obere Oeffnung der Glasröhre ein kreisförmig ausgeschnittenes, reines Platinblech. Bei Luft und Leuchtgas war hierbei selbst nach längerem Brennen durchaus keine Kohle oder Theerablagerung im gläsernen Brennrohr zu beobachten, was zu beweisen scheint, dass die von Wibel beobachtete Kohlenausscheidung auf lokale Ueberhitzung der Gase im glühenden Brennerrohr zurückzuführen ist. Eine so hohe Temperatur ist für obigen Versuch demnach nicht nöthig.

## 217. Victor Meyer und G. Ambühl: Vorläufige Mittheilung über eine neue Klasse von Azoverbindungen.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Seitdem die Einführung der Nitrogruppe in die Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe gelungen war, hat der Eine von uns oftmals, aber immer vergeblich, versucht, auch die dem Azobenzol entsprechenden Derivate der Fettkörper darzustellen. Obwohl wir nun ein Azoäthan, $C_2H_5 - N_2 - C_2H_5$, darzustellen auch jetzt noch nicht im Stande sind, ist es uns doch gelungen, die Azogruppe auch in Fettkörper einführen und eine Klasse von Azoverbindungen darzustellen, welche einerseits der aromatischen, andererseits der Fettreihe angehören.

Vermischt man wässrige Lösungen von schwefelsaurem Diazobenzol und Natriumnitroäthan, so scheidet sich augenblicklich ein gelber, öliger Körper in reichlicher Menge ab, welcher rasch krystallinisch erstarrt und dessen Reinigung sehr leicht gelingt. Man zerreibt denselben, löst ihn in verdünnter Kalilauge, welche ihn mit blutrother Farbe aufnimmt, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Der Körper fällt dann in voluminösen, gelben Flocken aus, die wie frisch gefälltes chromsaures Blei aussehn; diese werden filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ist der Körper chemisch rein.

Die Analyse desselben (CH- und N-Bestimmung) ergab die erwartete Formel $C_8H_9N_3O_2$; die Entstehung desselben glauben wir durch folgende Gleichung ausdrücken zu sollen:

$$\underset{\text{(Schwefels. Diazobenzol.)}}{C_6H_5 - N_2 - SO_4H} + \underset{\text{(Natriumnitroäthan.)}}{C_2H_4\begin{matrix}Na\\NO_2\end{matrix}}$$

$$= SO_4HNa + \underset{\text{(Neue Verbindung.)}}{C_6H_5 - N = N - C_2H_4NO_2}$$

Nach Eigenschaften und Zusammensetzung wollen wir den Körper vorläufig: Azo-Nitroäthyl-Phenyl nennen.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet dieser Körper orangefarbene, rechtwinklige Blättchen, die in Aether und heissem Alkohol leicht löslich sind. Kaltes Wasser löst nur Spuren. Der Körper schmilzt bei 136°—137°, indem er gleichzeitig zersetzt wird. Er ist eine ausgesprochene Säure, wie zu erwarten, da er, wie das Nitroäthan, Wasserstoff und die Nitrogruppe am selben Kohlenstoffatom enthält. In Alkalien mit blutrother Farbe löslich, wird er durch Säure aus der Lösung wieder in gelben Flocken gefällt. Das in Wasser leicht lösliche Kalisalz ist in conc. Kali schwer löslich und krystallisirt in rothgelben Blättchen. Die ammoniakalische Lösung giebt folgende Niederschläge:

| | | |
|---|---|---|
| Mit | $AgNO_3$ . . . . | rothbraun, |
| - | $ZnCl_2$ / $HgCl_2$ . . . . . | gelb, |
| - | $CuSO_4$ . . . . | gelbgrün |
| - | $Pb\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}$ . . | braungelb. |

$BaCl_2$ giebt keine Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit tief rothvioletter Farbe, die bald schmutzig wird. In Bezug auf Beständigkeit erinnert er kaum mehr an die leicht zersetzbaren Diazokörper, sondern steht den Azoverbindungen näher. Kochendes Wasser verändert ihn nicht, er lässt sich vielmehr daraus umkrystallisiren. Jodwasserstoffsäure bewirkt keine Stickstoffentwickelung. Seine Lösung in Kalilauge lässt sich ohne Veränderung kochen.

Durch Zinn und Salzsäure wird er zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst.

Wir beabsichtigen diese Verbindung und ihr nahe stehende näher zu untersuchen, sowie die Reaction, die zur Auffindung derselben geführt hat, weiter auszudehnen. Wir hoffen zunächst, aus einem Diazobenzolsalze und Zink- oder Quecksilberäthyl (resp. deren Salze) die Verbindung

$$C_6H_5 \cdots N = = N \cdots C_2H_5$$

zu erhalten, ferner in ähnlicher Weise mit Hülfe von Quecksilberphenyl oder einem seiner Derivate das Diazobenzol in Azobenzol zu verwandeln. Endlich sind wir mit Versuchen beschäftigt, um wo möglich auch solche Azokörper, die nur Fettradikale enthalten, darzustellen

Zürich, den 27. Mai 1875.

---

## 218. Jos. Boehm: Ueber die Respiration von Wasserpflanzen und über eine mit Wasserstoffabsorption verbundene Gährung.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im Anschlusse an die von mir beschriebene Thatsache[1]), dass Landpflanzen in einem sauerstofffreien Medium nicht sofort absterben, sondern sich die zu ihrem weiterem Leben nöthigen Kräfte durch innere Athmung („innere Verbrennung") d. i. durch Spaltung von Zucker in Kohlensäure und Alkohol erzeugen, machte ich weitere Versuche über das analoge Verhalten von Wasserpflanzen unter gleichen Bedingungen und kam dabei zu folgenden Resultaten:

1) Bei der Respiration von Wasserpflanzen in atmosphärischer Luft wird viel weniger Sauerstoff verbraucht als unter sonst gleichen Verhältnissen von Landpflanzen.

---

[1]) Ueber die Respiration von Landpflanzen, Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, 57. Bd., I. Abth., p. 319, 1868.

2) In gleicher Weise bilden Wasserpflanzen in einer sauerstoffreien, aber sonst indifferenten Atmosphäre, Kohlensäure, aber viel weniger als unter sonst gleichen Verhältnissen die Landpflanzen.

Es verhalten sich also bezüglich der Intensität der Respiration die Wasserpflanzen zu den Landpflanzen in ähnlicher Weise, wie die Kiemenathmer zu den warmblütigen Thieren.

Bei den Versuchen über die innere Athmung von Wasserpflanzen wurde als indifferentes Medium Wasserstoff verwendet. Hierbei zeigte sich bei etwas längerer Versuchsdauer zwischen der Menge der gebildeten Kohlensäure und der erfolgten Volumvergrösserung ein Verhältniss, welches sich nur durch die Annahme erklären liess, dass während der Versuchsdauer ein Theil des verwendeten Wasserstoffgases verschwand. Eine eingehende Untersuchung über die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung führte zu folgenden Resultaten:

1) Todte Wasserpflanzen haben die Eigenschaft Wasserstoff zu absorbiren.

2) Die Wasserstoffabsorption unterbleibt, wenn die Versuchspflanzen in mit Quecksilber abgesperrten Gefässen auf circa 60 bis 80° C. erwärmt wurden. Werden die Versuchsobjekte dann an die Luft gebracht, so absorbiren sie bei fortgesetztem Versuche wieder Wasserstoff. Die Absorption von Wasserstoff durch todte Wasserpflanzen ist demnach nach dem heutigen Stande der Wissenschaft als eine Gährung aufzufassen. Die in Wasserstoffgährung begriffenen Pflanzen reagiren alkalisch.

3) Manche Wasserstoffpflanzen, z. B. *Fontinalis* und *Ranunculus aquatilis* erleiden, wenn sie gekocht und noch heiss in Wasserstoffgas gebracht werden, unter andauernder Entwicklung von Wasserstoffgas die Buttersäuregährung. Bringt man in die Gährungsgefässe jedoch ein Stückchen Kali, so erfolgt Wasserstoffabsorption. Wurden dieselben Pflanzen bei früheren Versuchen in analoger Weise unter Wasser behandelt, so entbanden sie zuerst Kohlensäure und Wasserstoff, dann Kohlensäure und Sumpfgas.

4) Ein Gramm lufttrockener *Oedogonium*-Fäden absorbirt, kalt aufgeweicht, mehr als 40 CC. Wasserstoff.

5) Wurden durch Trocknen getödtete Wasserpflanzen („*Spirogyra*") in feuchtem Zustande in reinen Sauerstoff gebracht, so wurde beiläufig der fünfte Theil des zur Bildung von Kohlensäure verwendeten Gases absorbirt.

6) In einem Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff unterbleibt die Absorption von Wasserstoff so lange, bis aller Sauerstoff theils absorbirt, theils zur Bildung von Kohlensäure verwendet ist.

7) Bei Landpflanzen wurde eine Absorption von Wasserstoff bisher nicht beobachtet. Dieses Absorptionsvermögen scheint nur jenen Pflanzen zuzukommen, welche die Sumpfgasgährung erleiden können.

(„Die ausführliche Abhandlung wird in den Sitzungsberichten der kais. Akad. der Wissensch. in Wien publicirt werden".)

---

## 219. L. Barth und C. Senhofer: Vorläufige Mittheilung über Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der uns heute zugekommenen No. 9 dieser Berichte finden wir eine Arbeit von Victor Meyer und W. Michler über „Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure", welche uns veranlasst, das Wesentlichste aus einer demnächst zu publicirenden Abhandlung über diesen Gegenstand mitzutheilen. Wir hatten diese Arbeit unternommen, um uns gegenüber den Angriffen von Fittig (Annal. 174. 122) Material zur Rechtfertigung zu verschaffen. Dass unsere Angaben inzwischen grösstentheils von einem so ausgezeichneten Forscher wie Victor Meyer bestätigt worden sind, kann uns nur mit Genugthuung erfüllen. Auch hat Meyer das Richtige getroffen, wenn er die Vermuthung ausspricht, dass die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate auf der Bildung isomerer Sulfosäuren beruhe. Es bilden sich in der That je nach Temperatur und Dauer der Einwirkung von Vitriolöl auf Benzolmonosulfosäure zwei verschiedene Disulfoverbindungen. Bei kürzerer Dauer und niedrigerer Temperatur vornehmlich die Metaverbindung, bei längerer Dauer und höherer Temperatur vornehmlich die Paraverbindung. Doch scheint es nicht möglich, die eine oder die andere der Säuren vollkommen frei von ihren Isomeren zu erhalten. In den letzten Mutterlaugen des Kalisalzes der Metasulfosäure finden sich geringe Mengen des Kalisalzes der Parasäure, ebenso umgekehrt in den Laugen der Paraverbindung stets die Metaverbindung. Das in geringer Menge vorhandene Kalisalz krystallisirt, gemischt mit dem in überwiegender Menge vorhandenen, eben erst heraus, wenn die Hauptmasse des letztern sich schon ausgeschieden hat, da beide Salze keine besondere Löslichkeitsdifferenz zeigen. Die ersten Krystallisationen sind allerdings gewöhnlich rein und einheitlich, und nur so ist es erklärlich, dass Fittig und Garrick keine Spur Isophtalsäure aus ihrer Disulfosäure erhielten, da wahrscheinlich nur die ersten schönen Krystallisationen zur Reaction verwendet wurden. Wir haben uns überzeugt, dass, selbst wenn man das Erhitzen der Monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure, schliesslich unter Abdestillation in der Retorte, so lange fortsetzt, bis die Masse dunkel braunschwarz geworden ist, überzusteigen anfängt und sehr viel schweflige Säure entwickelt, stets noch Metasäure vorhanden war, deren Kalisalz vorzugsweise in den letzten Krystallisationen auftrat, aus denen wir stets nicht unbeträchtliche Mengen Isophtalsäure dar-

stellen und unzweifelhaft als solche erkennen konnten. Das Kalisalz der Benzolmetadisulfosäure krystallisirt leichter und schöner als das der Parasäure, die Ausbeute daran ist bedeutend grösser als an Parasalz, wie dies ja schon durch die Darstellung des letztern bedingt wird. Bemerkenswerth ist auch, dass selbst bei sehr starkem Erhitzen der Monosulfosäure mit Vitriolöl bei weitem vorwiegend Isophtalsäure gebildet wird, wie auch V Meyer gefunden hat, so dass wir wohl im Allgemeinen unsere frühere Mittheilung als richtig bezeichnen können. Dass die Kalischmelze bei den Benzoldisulfosäuren versagt und hier zur Ortsbestimmung nicht brauchbar ist, ist nach den vorliegenden Thatsachen selbstverständlich, doch scheint es uns nicht gerechtfertigt, sie zu diesem Zwecke überhaupt ganz zu verwerfen.

Eine ausführliche Beschreibung der bis jetzt noch nicht gekannten Benzolmetadisulfosäure und ihrer Verbindungen (Kali-, Baryt-, Kalk-, Kupfer-, Blei-, Zinksalz) werden wir in Bälde in der schon angekündigten Abhandlung liefern und bemerken nur noch zum Schlusse, dass das ganz reine Metadicyanbenzol bei 160—161°, das Paracyanbenzol circa bei 220° schmilzt.

Innsbruck, am 27. Mai 1875.

---

## 220. Rudolph Fittig: Bemerkung zu der Mittheilung von Meyer und Michler: „Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure".

(Eingegangen am 8. Juni.)

In ihrer Mittheilung (diese Ber. VIII, 673) gaben die HH. Meyer und Michler an, ich habe die Beobachtungen von Barth und Senhofer auf's allerbestimmteste als „durchaus unrichtig" bezeichnet. Das ist indess keineswegs der Fall, nicht die Beobachtungen, sondern nur die Behauptungen dieser beiden Chemiker, die Schlüsse, welche sie aus ihren Versuchen auf die Versuche von Garrick ziehen, habe ich als durchaus unrichtig bezeichnet. Würden die HH. Barth und Senhofer gesagt haben: „Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Benzolsulfosäure kann auch eine von der Garrick'schen Säure verschiedene Disulfosäure gebildet werden, welche Isophtalsäure anstatt Terephtalsäure giebt," so würde es mir nie eingefallen sein, irgend eine Bemerkung dagegen zu machen. Allein Barth und Senhofer haben direct behauptet, das Nitril, welches sie erhalten, sei mit dem von Garrick erhaltenen identisch, aber die von Garrick daraus erhaltene Säure sei nicht, wie er angegeben, Terephtalsäure, sondern Isophtalsäure gewesen. Diese Angabe und nichts Anderes habe ich als „durchaus unrichtig" bezeichnet, und daran, glaube ich, ändern die Beobachtungen von

Meyer und Michler nichts, die Angabe bleibt ebenso „durchaus unrichtig", wie sie vorher war.

Garrick hat bei seiner Untersuchung nicht wie Meyer und Michler ein direct durch Absättigen erhaltenes rohes Salz mit Cyankalium destillirt, sondern sich durch Darstellung und Umkrystallisiren des ziemlich schwer löslichen Bleisalzes reine und einheitliche Verbindungen bereitet. Das wird wohl der einzige Grund sein, weshalb sein gut krystallisirtes Kaliumsalz nur Terephtalsäure und keine Spur von Isophtalsäure giebt.

Das, worauf es bei dieser ganzen Streitfrage hauptsächlich ankommt, ist nicht, ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure mehrere isomere Benzoldisulfosäuren entstehen, sondern ob eine Benzoldisulfosäure existirt, welche beim Schmelzen ihrer Salze mit Kalihydrat Resorcin und beim Erhitzen mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure giebt. Das hat Garrick behauptet, während Barth und Senhofer es in Frage stellten, indem sie Garrick vorwarfen, er habe Isophtalsäure und Terephtalsäure verwechselt. Allein die Angaben von Garrick sind richtig, diejenige der drei möglichen Benzoldisulfosäuren, welche er unter Händen hatte, giebt ebenso, wie auch Barth und Senhofer es nachträglich noch bei der Parabrombenzolsulfosäure bestätigt gefunden haben, einerseits Resorcin und andererseits Terephtalsäure..

Tübingen, den 1. Juni 1875.

---

## 221. Br. Radziszewski: Ueber Desoxybenzoin.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Vor Kurzem (diese Berichte VI, 489) habe ich die Resultate meiner Desoxybenzoinsynthese veröffentlicht. Die Erklärung der chemischen Natur dieser Verbindung schien mir wichtig zu sein, hauptsächlich aus dem Grunde, dass dadurch die Constitution fast aller Verbindungen der Benzoingruppe mittelst der sehr einfachen durch Zinke, Limpricht, Schwanert, Jena u. A. aufgefundenen Reactionen erklärt werden kann. Da aber Hr. Zinke (diese Berichte VI, 1191) die Identität meines synthetisch dargestellten Desoxybenzoins zu bezweifeln scheint, obgleich ich früher schon erwähnt habe, dass das von mir erhaltene Keton $C_6H_5 - CH_2 - CO - C_6H_5$ gegen chemische Agentien dem aus Benzoin dargestellten Desoxybenzoin vollkommen übereinstimmendes Verhalten zeigt, so beschloss ich, die Wichtigkeit der von mir angeregten Frage anerkennend, meine Arbeiten in grösserem Maassstabe zu wiederholen und die Frage der Identität durch Darstellung und Analysen der dem Desoxybenzoin verwandten Körper endgültig zu entscheiden.

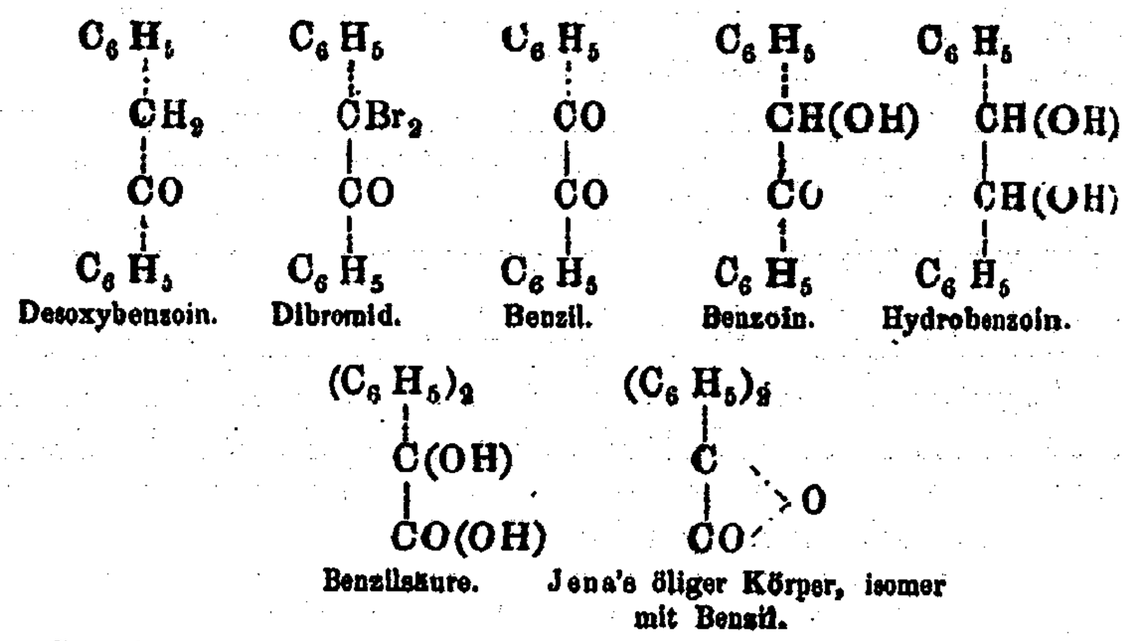
Zu dem Zwecke wurden 300 Grm. Phenylessigsäure in das Kalksalz verwandelt, mit ebensoviel benzoësaurem Kalk gemischt und in vier Portionen der trockenen Destillation unterworfen. Nach mehrmaliger Rectification wurden drei Partien getrennt (abgesehen von Benzol, Toluol und Benzophenon), welche folgende Siedepunkte besassen: 305—310, 310—315, 315—325 Aus allen dreien schied sich beim hinlänglichen Erkalten eine beträchtliche Menge von Krystallen aus, namentlich aus dem Destillate vom Siedepunkte 310—315. Die krystallinische Masse, durch Auspressen von der Mutterlauge befreit und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, stellte tafelförmige, meistens linsenartige Krystalle vor, welche bei 55° schmolzen. Ich bekam 30 Grm. dieser Krystalle, ohne dass die Mutterlauge zur weiteren Verarbeitung genommen wurde. Dieses Keton war schon früher analysirt worden. Seinem Entstehen nach besitzt es die Formel

$$C_6 H_5 - - CH_2 - - CO - - C_6 H_5.$$

15 Grm. von diesem Körper, in Aether gelöst, mit Brom behandelt und einer freiwilligen Verdunstung unterworfen, hinterliessen nach Entfernung von HBr grosse, harte Prismen, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren sich als rein erwiesen und blendend weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 110—112° darstellten. Der Bromgehalt erwies sich: Br = 44.61 pCt. (Die Formel $C_{14} H_{10} Br_2 O$ verlangt 45.1 pCt.) Das auf diese Weise dargestellte Dibromid wurde mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren sechs Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach dem Oeffnen erstarrte das in den Röhren befindliche Oel strahlig, das Wasser enthielt HBr und Spuren von Brom. Der strahlig erstarrte Körper krystallisirte aus Alkohol in langen Saulen, deren Farbe einen Stich ins Gelbe zeigte. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 97° C. Mit einer concentrirten, alkoholischen Kalilösung zeigte es eine intensiv violette Färbung, welche nach längeren Erwärmen in eine hellgelbe überging. 2 Grm. so erhaltenen Benzils wurden in einer Digerirflasche mit ⅔ Grm. KHO und Alkohol bis zum Verschwinden der violetten Färbung erwärmt, die Lösung mit überschüssigem Wasser behandelt, vom Alkohol durch Verdunsten befreit und mit HCl gefällt. Die gefällte Masse stellte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser feine, weisse Nädelchen dar, welche bei 150° schmolzen, mit concentrirter $H_2 SO_4$ sich roth bis rosenroth färbten, welche Färbung nach Zutröpfeln von Wasser in violette überging und sich zuletzt gänzlich verlor. Die Verbrennung gab 73.34 pCt. C und 5.32 pCt. H. Die Formel $C_{14} H_{12} O_2$ verlangt 73.68 pCt. C und 5.21 pCt. H. —

Aus Obenerwähntem erhellt, dass das synthetisch dargestellte Keton $C_6 H_5 - - CH_2 - - CO - - C_6 H_5$ wirklich Desoxybenzoin ist, und glaube ich vollkommen berechtigt zu sein, die von mir früher aufge-

stellten Formeln für Benzoingruppen von neuem geltend zu machen, und zwar:




Lemberg, 15. Mai 1875.

---

## 222. Br. Radziszewski: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Ich habe vor Kurzem (diese Berichte VII, 140) Gelegenheit gehabt, nachzuweisen, dass Schwefel auf Barytsalze der aromatischen Säuren auf folgende Weise wirkt:

$$\left.\begin{matrix} R\cdots CO_2 \\ R\cdots CO_2 \end{matrix}\right\} Ba + S = BaS + 2CO_2 + \begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix}$$

Behandelt man jedoch auf diese Weise phenylessigsaures Barium so erhält man kein Dibenzyl, sondern Stilben nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5\cdots CH_2\cdots CO_2 \\ C_6H_5\cdots CH_2\cdots CO_2 \end{matrix}\right\} Ba + S_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdots CH \\ \| \\ C_6H_5\cdots CH \end{matrix} + BaS + 2CO_2 + H_2S.$$

Es war daraus zu schliessen, dass Dibenzyl, das sich bei dieser Reaction bilden sollte, unter Einwirkung von Schwefel Stilben liefert. Um diese Voraussetzung experimentell zu bestätigen, wurden 30 Grm. reines Dibenzyl mit 15 Grm. Schwefel einer Destillation unterworfen. Es entwickelten sich Ströme von Schwefelwasserstoff, und das erhaltene Destillat wurde sofort fest. Es wurde dann durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und endlich aus Aether gereinigt. Man erhielt auf diese Weise klinorhombische Krystalle, die bei 120° schmol-

zen und in alkoholischer Lösung eine Bromverbindung $C_{14}H_{12}Br_2$ vom Schmelzpunkt 233° C. lieferten und unzweifelhaft als Stilben erkannt werden mussten. Die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl erfolgt also wirklich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdots CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdots CH_2 \end{matrix} + S = H_2S + \begin{matrix} C_6H_5 \cdots CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdots CH. \end{matrix}$$

Lemberg, 25. Mai 1875.

---

## 223. E. Schrader: Zur Kenntniss der Phenolsulfosäuren.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Zu den wenigen zweifach substituirten Benzolen, über deren Constitution hinsichtlich der Stellungsfrage genügende Nachweise bisher noch fehlen, gehören, namentlich seit die Resultate der Alkalischmelze als entscheidend nicht mehr angesehen werden können, die Sulfosäuren des Phenols. Ohne Erfolg hat Hr. V. Meyer die Darstellung entsprechender Nitrile auf bekanntem Wege angestrebt. Es lässt sich demnach bei den Phenolsulfosäuren die Ueberführung in die zugehörigen Carbonsäuren ebensowenig ausführen, als die Oxydation des Cresols oder der Eugensäure mit Chromsäure zu den entsprechenden Oxysäuren. Da nun bei diesen Verbindungen die letztere Reaction ausführbar wird, wenn man sie in die betreffenden Methyl- oder Aethyläther verwandelt, so erschien es nicht unwahrscheinlich, dass auch die Anisol- und Phenetolsulfosäuren beim Erhitzen mit Cyankalium Nitrile liefern würden. Ich habe zu diesem Zwecke eine grössere Reihe von Versuchen sowohl mit den Para- wie mit den Metaverbindungen angestellt. Hierbei wurde, trotz vielfacher Aenderung der Versuchsbedingungen, kein Reactionsprodukt in wesentlicher Menge erhalten, vor allem nie das Nitril einer methylirten oder äthylirten Oxybenzoësäure. Unter starker Verkohlung des Retorteninhalts bildete sich ein aromatisch riechendes, auf dem Wasser schwimmendes Destillat, welches der Verseifung unterworfen wurde und sich hierbei hauptsächlich in Phenol spaltete. Daneben entstand in so geringer Menge, dass eine analytische Bestimmung nicht möglich war, auch eine Säure, welche sich bei der sogenannten Paraphenolsulfosäure durch ihre Unlöslichkeit in Aether, ihr Verhalten gegen Wärme und ihr schwerlösliches Bariumsalz als Terephtalsäure erkennen liess. Die isomere Verbindung erlaubte hierbei, wegen noch schlechterer Ausbeute, nur die Bildung einer in Aether löslichen Säure zu constatiren. Zu bemerken ist, dass das Auftreten dieser Säuren auch bei ganz reinem Ausgangsmaterial stattfand. In Betreff der beiden isomeren Sulfosäuren, welche sowohl aus Anisol, als auch aus Phenetol

entstehen, habe ich hierbei zu beobachten Gelegenheit gehabt, dass diejenigen, welche die schwerer löslichen Alkalisalze bilden, mit den nach Kekulé dargestellten *methylirten und äthylirten* Derivaten der sogenannten Paraphenolsulfosäure identisch sind.

Entscheidendere Auskunft für die Stellung der letzteren Säure gewährte die Oxydation. Beim gelinden Erwärmen ihres Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure trat eine ziemlich heftige Reaction ein, und in dem Kühlrohr setzte sich eine verhältnissmässig reichliche Menge von Chinonkrystallen ab, welche durch den richtigen Schmelzpunkt und ihre Ueberführung in Hydrochinon constatirt wurden. Bei gleichen Versuchsbedingungen gab die andere Phenolsulfosäure kein Chinon.

Dieses Resultat liess es wünschenswerth erscheinen, die von Ador und V. Meyer ausgeführte Oxydation der Sulfanilsäure zu wiederholen, zumal Limpricht bei der Oxydation der α-Amidosulfobenzolsäure kein Chinon erhalten hat. Ador und V. Meyer beobachteten bei der Sulfanilsäure einen bei 66° schmelzenden, chinonartigen Körper, der durch Reduction in Hydrochinon überging. Ich habe sowohl durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure als auch mit Chromsäure direct bei 113° schmelzendes Chinon und zwar in so beträchtlicher Menge erhalten, dass die Sulfanilsäure geeignet scheint, an Stelle der Chinasäure zur Darstellung des Chinons zu treten. Wie die Bildung des von jenen Herren beobachteten Körpers zu erklären ist, bin ich nicht im Stande zu sagen.

Mit obigem Resultat stimmen die Versuche von Kekulé und Barbaglia, welche aus Paraphenolsulfosäure beim Behandeln mit $PCl_5$ eine Chlorphenylphosphorsäure erhielten, welche mit Wasser in Chlorphenol zerfällt, dessen Zugehörigkeit zur Parareihe durch Ueberführung in festes Dichlorbenzol unzweifelhaft nachgewiesen ist. Nach diesen Beobachtungen scheint die Ansicht, welche in neuerer Zeit allgemeiner zur Geltung gekommen ist, sich zu bestätigen, dass die Bildung von Chinon als eine für die Paraverbindungen entscheidende Reaction angesehen werden darf.

Königsberg i/Pr., Universitätslaboratorium.

---

## 224. O. Wallach: Zur Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalaether.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. Juni.)

Die nachstehenden Thatsachen glaubte ich schon jetzt aus einer Untersuchung, welche längere Zeit in Anspruch nehmen wird, mittheilen zu sollen, da mir aus denselben für die Reindarstellung der

Aethylbasen nicht ganz unwichtige Folgerungen scheinen gezogen werden zu müssen.

Bekanntlich ist die von A. W. Hofmann angegebene Trennung der Amine der Aethylreihe mittelst Oxaläther die einzige brauchbare Scheidungsmethode, welche wir für diese Körper besitzen und das diesbezügliche Verfahren besteht darin, dass das Aethylamin als festes Diaethyloxamid ausgeschieden, das Diaethylamin aber in flüssigen bei 250—254° siedenden Diaethyloxaminsäureäther verwandelt wird, während man das bei 89° siedende, den Oxaläther nicht verändernde Triaethylamin direct als solches abdestillirt.

Dass auf diese Weise das Aethylamin und Triaethylamin völlig rein erhalten werden kann, ist allseitig anerkannt, die Möglichkeit der Reindarstellung von Diaethylamin aber zuerst von Heintz [1]) bestritten worden. Heintz hat zur Trennung des Diaethyloxamids vom Diaethyloxaminsäureaether das von Triaethylamin befreite Reactionsprodukt zwischen den gemischten Basen und dem Oxaläther mit heissem Wasser gewaschen und so zwar Diaethyloxamid krystallisirt erhalten, im Rückstand aber nicht Diaethyloxaminsäureäther, sondern freie Monoäthyloxaminsäure und freie Diäthyloxaminsäure gefunden. Hofmann hat nun schon gezeigt [2]), dass bei Anwendung von wasserfreien Materialien die Bildung freier Aminsäuren nicht möglich ist, dass aber wohl bei der Behandlung mit heissem Wasser der gebildete Diäthyloxaminsäureäther verseift werden kann. Die Bildung der freien Monoäthyloxaminsäure bleibt dabei immerhin unerklärt. Zur Vermeidung der von Heintz beobachteten Uebelstände überhaupt, schlägt endlich A. W. Hofmann vor [3]), das Diäthyloxamid vom Diäthyloxaminsäureäther nicht durch Waschen mit Wasser, sondern durch Ausfrieren und Auspressen zu trennen, letzteren aber durch fractionirte Destillation zu reinigen.

Zur weiteren Klärung des vorliegenden Sachverhalts scheinen nun folgende Beobachtungen dienen zu können.

Wie ich schon vor einiger Zeit mitgetheilt habe [4]), fand ich es bei der Darstellung von Diäthyloxamid stets unvortheilhaft, diesen Körper durch Einwirkung trocknen Aethylamins auf Oxaläther zu gewinnen. Es bildeten sich dabei fast stets ölige Produkte, welche viel Diäthyloxamid lösten und die Ausbeute bedeutend herabdrückten.

Neuerdings habe ich nun Hrn. Paul West veranlasst, behufs weiterer Untersuchung die Darstellung des Monoäthyloxaminsäureäthers (Aethyloxamethan) zu versuchen. Hr. West hat diesen

---

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. 127, p. 48.
[2]) Diese Ber. III, 778.
[3]) l. c.
[4]) Diese Ber. VII, 1788.

Körper auch durch Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther auf später zu beschreibende Weise leicht erhalten gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NH_2C_2H_5 = \begin{matrix} CONH.C_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Dieser Aether ist eine ölige, bei 244—246° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, welche sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt und ebenso leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird.

Mit wässrigem Ammoniak zersetzt er sich schnell unter Abscheidung biegsamer Nadeln, welche aus Monoäthyloxamid bestehen.

$$\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Diese Verbindung ist schon früher von mir durch Wechselzersetzung von Oxamethan und Aethylamin dargestellt worden:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + NH_2C_2H_5 = \begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Ein Vergleich der auf verschiedenem Wege gewonnenen Produkte setzte die Identität beider ausser Zweifel.

Durch Kochen mit Wasser wird der Monoäthyloxaminsäureäther verseift. Beim Schütteln desselben mit Kalkmilch findet sofort Zersetzung unter lebhafter Wärmeentwicklung statt. Es bildete sich dabei ein in schönen, glasglänzenden Prismen krystallisirendes Kalksalz, dem die Formel

$$\left[\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ COO \end{matrix}\right]_2 Ca + 2H_2O$$

zukommt.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes wurde mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine leicht in schneeweissen, wolligen Nädelchen sublimirende Säure, deren Schmelzpunkt es unzweifelhaft macht, dass sie mit der von Heintz beschriebenen Monoäthyloxaminsäure identisch ist.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther überhaupt Monoäthyloxaminsäureäther entstehen kann; dass die öligen Produkte, welche durch Einwirkung von gasförmigem Aethylamin auf Oxaläther neben Diäthyloxamid gebildet werden, im wesentlichen aus diesem Körper bestehen, und dass er daher auch bei Einwirkung der gemischten Aethylbasen auf Oxaläther — namentlich bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von letzterem — wohl jedesmal wirklich ent-

stehen wird. Dafür spricht auch besonders der Umstand, dass Heintz, als er in der oben erwähnten Weise verfuhr, freie Monoäthyloxaminsäure fand. Letztere hatte ihren Ursprung sicherlich von der Verseifung des neben Diäthyloxaminsäureäther entstandenen Monoäthyloxaminsäureäthers durch Wasser.

Ebenfalls liegt es ferner auf der Hand, dass bei gleichzeitiger Entstehung der letzteren beiden Aether von so ähnlichem Siedepunkt eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation nicht möglich ist, wenn man nicht mit sehr bedeutenden Quantitäten arbeitet. Solche haben Hrn. Hofmann nun bei seinen Versuchen in ungewöhnlichem Maasse zu Gebote gestanden und darum gelang es ihm wohl durch Rectification (ob vielleicht auch durch nachheriges Waschen mit Wasser, ist in der citirten Abhandlung nicht angegeben) den Monoäthyläther zu eliminiren und ganz reinen Diäthyläther zu erhalten. Bei Arbeiten in kleinerem Maassstabe wird aber leicht der nach dem oben erörterten Verfahren dargestellte Diäthyloxaminsäureäther mit Monoäthyloxaminsäureäther verunreinigt sein und damit die Reindarstellung des Diäthylamins überhaupt mehr oder weniger illusorisch werden. Da indess der Monoäthyloxaminsäureäther in Wasser löslich ist, der Diäthyloxaminsäureäther nicht, so liegt in diesem Verhalten der Weg zur Trennung beider angedeutet. Wahrscheinlich wird durch Waschen mit kaltem Wasser dem Diäthyloxaminsäureäther aller Monoäthyloxaminsäureäther zu entziehen und somit die angedeutete Schwierigkeit zu überwinden sein. — Leider fehlt mir das genügende Material, um die Brauchbarkeit dieses Vorschlages selbst experimentell prüfen zu können.

---

## Correspondenzen.

### 225. R. Gerstl, aus London, den 15. Mai.

Die in der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

„Andrewsit und Chalkosiderit," von N. S. Maskelyne. Ueber das erstere Mineral wurde schon vor einigen Jahren berichtet[1]). Seither ist die richtige Formel desselben bestimmt worden, — sie ist $2(2Fe_2P_2O_8 + Fe_2H_2O_4) + CuH_2O_2$. Die den Andrewsit begleitenden hellgrünen Krystalle ergaben sich bei Vergleich mit ältern Mustern im Brittischen Museum als identisch mit Ullmann's Chalkosiderit. Dieses letztere Mineral, das bisher irrthümlich als Dufrenit classificirt worden ist, kann als $2Fe_2P_2O_8 + Fe_2H_6O_6 + CuH_2O_2 + 4H_2O$ angesehen werden.

[1]) Diese Berichte IV, S. 881.

„Untersuchung der Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure von Thonerde und Eisenoxydul", von W. Flight. Es ist dies eine ausführliche Abhandlung über die wichtigern Methoden zur Trennung obiger Substanzen, in welcher, in erster Ordnung, die Unverlässlichkeit jener Trennungsmethoden gezeigt, und sodann ein neuer vom Verfasser vorgeschlagener Arbeitsgang beschrieben wird. Man kocht die nicht zu saure Lösung, in welcher sich Phosphorsäure, Eisenoxyul und Thonerde befinden zwei bis drei Stunden lang mit unterschwefligsaurem Natron in Ueberschuss; alle Thonerde und ein Theil der Phosphorsäure fallen nieder, während das Eisen und die übrige Phosphorsäure in Lösung bleiben. Aus dieser Lösung wird das Eisen mittelst Schwefelammonium gefällt und in Oxyd übergeführt. Der die Thonerde und einen Theil der Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird mit überschüssigem Aetznatron und Chlorbarium behandelt; die Phosphorsäure fällt als Barytsalz nieder, während die Thonerde in Lösung bleibt. Dem zum Waschen des Niederschlages dienenden Wasser setzt man einige Tropfen Aetznatron zu; Wasser für sich würde das Bariumphosphat zersetzen. Die Phosphorsäure wird in üblicher Weise bestimmt, nach dem sie mittelst Schwefelsäure freigemacht worden ist.

Hr. Warrington bestätigt die meisten der vom Verfasser gemachten Erfahrungen, namentlich die, dass Phosphorsäure in Gegenwart von Thonerde nicht vollständig niedergeschlagen wird. In Bezug auf die Zersetzung des Bariumphosphates durch Wasser, erwähnt Hr. Warrington, dass er vor einigen Jahren auf die Zersetzbarkeit der Kalkphosphate durch kochendes Wasser aufmerksam gemacht hatte.

Hr. Debus bemerkte, dass er mit Sonnenschein's Molybdänsäuremethode zufriedenstellende Resultate erhalten hatte.

Hr. Maskelyne meinte, Bariumphosphat wäre ein wenig löslich in kaltem Wasser, würde aber durch dasselbe nicht zersetzt. Sonnenscheins Methode, obgleich gute Resultate liefernd, wäre im gegenwärtigen Falle, wo es sich um Abscheidung von Eisenoxydul und Eisenoxyd handelt, viel zu complicirt.

„Natriumäthylthiosulfat," von W. Ramsay. Der durch Zusatz von Silbernitrat oder einem Quecksilbersalz zu Natronäthylthiosulfat erzeugte Niederschlag giebt, mit Phosphorchlorid gekocht, Phosphoroxychlorid und Aethyldisulfid, aber kein Sulfurylchlorid, wie Spring behauptet. Gleichzeitig tritt auch ein braunes, in Alkohol mit scharlachrother Farbe lösliches Oel auf.

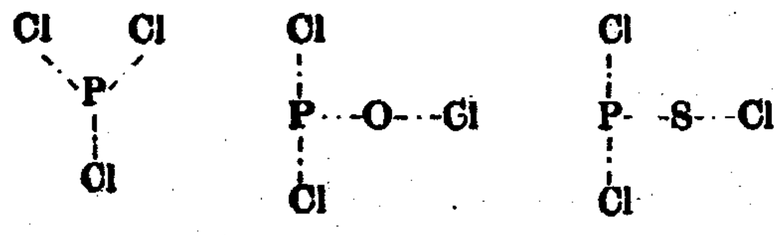
„Thausendtheiliges Thermometer," von John Williams. Der Gefrir- und der Siedepunkt des Quecksilbers werden als Grenzmarken des Thermometers vorgeschlagen; der dazwischen liegende Raum wäre in 1000 gleiche Grade zu theilen.

Hr. C. Griffin, Mitglied der bekannten Firma für chemische

Apparate, zeigte eine neue Vorrichtung zur Unterstützung von Graphittiegeln in den von ihm construirten Gasschmelzöfen. Dieselbe ist ein mit feinen Löchern versehener Cylinder aus feuerfestem Thon (ganz ähnlich den in den Hofmann'schen Verbrennungsöfen gebrauchten), die man auf die Gaslampe setzt, und auf dessen oberen Querschnitt der Tiegel aufruht. Die Tiegel werden hiedurch mehr geschont, und gleichzeitig wird die Wirkung der Flammen erhöht. Bei einem Verbrauch von nur 10 Cubikfuss Gas kann ein halbes Pfund Gusseisen in 35 Minuten in Fluss gebracht werden.

Von den in der Royal Society gemachten Mittheilungen chemischen Inhaltes wären die folgenden zwei zu geben:

„Specifisches Volum von Flüssigkeiten," von T. E. Thorpe. Verfasser bestimmte spec. Gew., Siedep., und Ausdehnungscoëff. von $PCl_3$, $POCl_3$ und $PSCl_3$, um das spec. Vol. des Sauerstoffs und des Schwefels in diesen Verbindungen, und daraus folgend die Valenz des Phosphors festzustellen. Er fand die Werthe für spec. Vol. von Sauerstoff und Schwefel nahezu identisch mit den von Kopp für diese Elemente gefundenen Zahlen, wenn solche „ausserhalb des Radicales" sind. Phosphor ist daher triadisch in obigen Verbindungen, deren Structur so darstellbar ist:




Verfasser discutirt Buff's Gesetz, dass das spec. Volum eines Elementes mit seiner chemischen Valenz sich ändere, und zeigte, dass bei Phosphor kein Grund Vorliege ein variables spec. Vol. für dieses Element anzunehmen.

„Wirkung von Wärme auf Absorptionsspectra und chemische Constitution von Salzlösungen," von W. N. Hartley. Eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand ist vor einiger Zeit schon gegeben worden [1]). Gegenwärtige Abhandlung enthält eine historische Notiz des Gegenstandes, Beschreibung der Arbeitsmethode, Messungen der Spectra verschiedener Lösungen, Schlussfolgerungen bezüglich der Wirkung von Wärme auf farbige Flüssigkeiten, und Bemerkungen in Bezug auf die Constitution von Salzen in wässeriger Lösung.

In der in der vorigen Woche stattgehabten Jahressitzung des *Iron and Steal Institute*, eines der Förderung der Eisenindustrie gewidmeten Vereines der grossen Eisenhüttenbesitzer Englands, kamen, unter vielen Andern, zwei interessante Mittheilungen zum Vortrage, die ich freilich nur kurz anführen kann. Die eine war über die quantitative

[1]) Diese Berichte VII, S. 740.

Bestimmung des Phosphors im Roheisen mittelst des Spectroscopes, von Sir John G. N Alleyne. Die zweite war ein Bericht über den Eisenhüttenbetrieb in den Vereinigten Staaten, von dem bekannten Hüttenmann Lothian Bell.

---

**226. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 1./13. Mai 1875.**

Hr. N. Menschutkin hat als Fortsetzung seiner früheren Arbeiten die Salze der Dialursäure einer näheren Untersuchung unterworfen. Das von Liebig und Wöhler erhaltene Ammoniaksalz $C_4H_3(NH_4)N_2O_4$ und das Kalisalz Strecker's $C_4H_3KN_2O_4$ zerlegen sich, wenn man sie in Wasser löst. Aus diesen Lösungen erhält man eine andere Reihe Salze, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann: $C_7H_8K_2N_4O_{10}$, $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$, $C_7H_8BaN_4O_{10}$. Krystallisirt man die Salze des Kaliums und Ammoniums aus alkalischer Lösung um, so erhält man wiederum Salze der ersten Reihe. Die weiteren Untersuchungen werden das Verhältniss zwischen diesen zwei Reihen feststellen.

Hr. A. Potilizin hat Untersuchungen über das gegenseitige Verdrängen der Haloide und die dabei in Wirkung tretenden Massen angestellt. Diese Versuche betrafen die Wirkung von Brom auf Chlorblei, Bariumchlorid, Strontiumchlorid und Calciumchlorid. Es wurden immer zwei mit Substanz gefüllte, zugeschmolzene Glasröhren gleichzeitig bei derselben Temperatur erhitzt. Dabei fand Hr. Potilizin, dass einer gegebenen Temperatur und Menge von Brom eine bestimmte Grenze der Verdrängung entspricht. So z. B. wenn man auf 1 Molek. Bariumchlorid Brom anwendet in dem Verhältnisse von 1—4—9—16 Molekülen, so erhält man folgende Procente verdrängten Chlors: 9.8—21.4—29—39.0, so dass die Abhängigkeit des angewandten Broms und des verdrängten Chlors durch eine regelmässige Curve dargestellt werden kann. Eben solche Resultate werden für Bleichlorid, Strontiumchlorid und Calciumchlorid erhalten. Die Grösse der Grenze für dieselben ist jedoch verschieden; für äquivalente Mengen $PbCl_2$ = 15 pCt.; $BaCl_2$ = 9.8 pCt.; $SrCl_2$ = 6.5 pCt.; $CaCl_2$ = 3.6 pCt. Diese Zahlen sind aus Versuchen abgeleitet, bei denen die Zeit der Einwirkung bedeutend abgeändert wurde, z. B. für $BaCl_2$ von $1\frac{3}{4}$ bis zu 6 Stunden in vier Versuchen, wobei die verdrängte Menge Chlor zwischen 9.69 und 9.83 schwankte. Die angeführten Zahlen zeigen, dass die Menge verdrängten Chlores mit dem Atomgewicht des angewandten Metalles wächst. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Hr. D. Pawloff theilt mit, dass man bei der Darstellung der Ketone mittelst zinkorganischer Verbindungen und den Chloranhydriden

der organischen Säuren 2 Moleküle der letzteren auf 1 Molekül der ersteren nehmen kann. Die Bereitung der Ketone auf diesem Wege bestätigt die von Saytzeff und Wagner gegebene Erklärung der Reaction zwischen den gebrauchten Substanzen. Die hochsiedenden ölartigen Produkte, die sich nebenbei in geringer Menge bilden, sind Condensationsprodukte der Ketone, die dem Mesityloxyd nahe zu stellen sind. So erhält man bei Einwirkung von Chlorvaleryl auf Zinkmethyl als Nebenprodukt $C_{12}H_{22}O = 2\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\end{matrix}\right\}CO - H_2O$, Siedep. 217° bis 219°. Wenn Chlorisobutyryl auf Zinkmethyl einwirkt, so erhält man ausser dem entsprechenden Alkohol und Keton $C_{10}H_{18}O = 2\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}CO - H_2O$, Siedep. 190°—192°. Diese Verbindungen sieht Hr. Potilizin als ungesättigte Ketone an. Fügt man zu denselben die Wasserstoffsäuren der Haloide, so erhält man $C_{12}H_{23}ClO$, $C_{10}H_{19}ClO$, $C_{12}H_{23}JO$ und $C_{10}H_{19}JO$. Die letzte Verbindung krystallisirt.

Hr. Lebedew macht Mittheilung über die Polymerisirung des von Flavitzky erhaltenen, bei 25° siedenden Amylens. Das Amylen wurde in Schwefelsäure gelöst, aus dieser Lösung schied sich ein Diamylen ab, das alle Eigenschaften des gewöhnlichen Diamylens hatte. Diese Identität wurde nicht nur durch die physikalischen Eigenschaften nachgewiesen, sondern auch durch die Darstellung der Ametensäure Schneiders mit demselben.

Hr. F. Beilstein berichtet im Namen des Hrn. A. Letnii, dass man bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Schwefelharnstoff nicht Guanidin erhält, sondern Aethylguanidin in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure $CN_3H_4(C_2H_5)HJ$. In Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, die bei 149° schmelzen und sich dabei zersetzen. Das schwefelsaure Salz

$$2CN_3H_4(C_2H_5)H_2SO_4 + 1\tfrac{1}{2}H_2O$$

löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmilzt und zersetzt sich bei 169°. Die Reaction zwischen Jodsulfoharnstoff ist folgende:

$$3CSN_2H_4 + 2S + 2C_2H_5(HO) = 2CN_3H_4(C_2H_5)HS + CS_2 + S + 2H_2O.$$

Diese Reaction wurde durch quantitative Bestimmung der erhaltenen Produkte bestätigt. Lässt man eine alkoholische Lösung von Jod auf Rhodanammonium einwirken, so erhält man Pseudosulfocyan. ($C_3N_3HS_3$ Claus, diese Berichte VI, 726.)

Hr. G. Lawrenowitsch theilt mit, dass er bei der Reduction von Methyläthylketon das Pinakon $C_8H_{18}O_2$ erhält. Es krystallisirt gut, siedet bei 200—205° und schmilzt bei 28°. Durch verdünnte Schwefelsäure erhält man daraus das entsprechende Pinakolin $C_8H_{16}O$,

welches bei 145—150° siedet und einen dem Campher ähnlichen Geruch besitzt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. V. Hemilian hat gefunden, dass in dem Theile des rohen Holzgeistes, der zwischen 75 und 85° überdestillirt, eine bedeutende Menge Aethylalkohol vorhanden ist.

Hr. V. Hemilian berichtet, dass bei der Reduction von Dinitrophenol, Schmelzp. 113°, mittelst Sn und HCl, oder Jodphosphor und Wasser, man die Salze des Diamidophenols $C_6H_3(NH_2)_2OH\,2HCl(J)$ erhält und nicht die Salze des Diamidobenzols, wie solches Gauhe behauptet. Die Salze der Säuren HJ, HCl und $H_2SO_4$ krystallisiren gut, ihre wässerigen Lösungen bräunen sich rasch. Setzt man Alkalien hinzu, so färben sich die Lösungen dunkelblau, indem sich dabei braune Flocken ausscheiden. Das Diamidophenol konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht im freien Zustande erhalten werden.

Hr. N. Lubawin macht Mittheilungen über das Glyoxalin und über eine neue Darstellungsart des Glyoxals. Hr. Lubawin hat die von Debus für das Glyoxalin aufgestellte Formel durch Analysen des oxalsauren Salzes und der freien Substanz bestätigt, ist aber geneigt, demselben das Molekül $C_8H_8N_4$ zu geben. Die Bildung desselben aus Glyoxal erklärt sich in Uebereinstimmung mit Debus dadurch, dass unter den Reactionsprodukten des Ammoniaks auf Glyoxal Ameisensäure auftritt, die von Lubawin nachgewiesen wurde.

Bereitet man Glyoxal nach Debus, so ist es vortheilhafter, den Alkohol durch eine 50 pCt. wässerige Lösung von Aldehyd zu ersetzen In Cylindern von ¼ Liter Inhalt ist die Oxydation in einer Woche beendet. Das eingedampfte Produkt besteht hauptsächlich aus Glyoxal. Aus 100 Gr. Aldehyd erhält man 45—100 Gr. der umkrystallisirten Verbindung von Glyoxal aus Natriumbisulfit.

Hr. N. Menschutkin verliest eine von H. N. Jazukowitsch eingesandte Abhandlung: „Ueber die Wirkung von Sauerstoff auf Steinkohle und Paraffin.“ Bei dem Trocknen der Steinkohle bei 120° beobachtet man häufig eine Zunahme des Gewichtes. Diese Erscheinung erklärt der Autor durch eine Verbindung der in der Kohle enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff. Um diese Behauptung zu bekräftigen, hat Herr Jazukowitsch Paraffin längere Zeit dem Einflusse von Luft oder Sauerstoff bei 120° ausgesetzt und gefunden, dass der Sauerstoff absorbirt wird. Er führt eine Zahl analytischer Belege an.

Hr. N. Menschutkin theilt im Namen von Hrn. A. Popoff mit, dass bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Phenylessigsäure man ein phenylirtes Trimethylcarbinol

$$(CH_3)_2(CH_2 . C_6H_5)C(HO)$$

erhält. Letzteres krystallisirt in langen Nadeln, die bei 20—22° schmelzen und bei 220—230° sieden.

Für Hrn. F. Wreden macht Hr. Menschutkin folgende Mittheilung Bei der Behandlung des Toluols mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Berthelot erhält man nicht einen vollständig gesättigten Kohlenwasserstoff, wie letzterer Forscher behauptet, sondern $C_7H_{14}$, der bei 94—100° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0.772 besitzt. Reducirt man die Camphersäure nach derselben Methode, so erhält man statt des gesättigten einen Kohlenwasserstoff $C_8H_{16}$ Hexahydroisoxylol. Hr. Wreden hält daher den Uebergang der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte für nicht ausführbar. Hr. Wreden hat ferner die Reduction des Naphtalins in Arbeit genommen.

5./17. Mai 1875.

---

## 227. R. Gnehm, aus Zürich, am 26. Mai 1875.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 14. December 1874.

Hr. Luchsinger berichtet über „Physiologie und Pathologie des Glycogens."

Hr. O Billeter macht Mittheilungen über „Organische Sulfocyanverbindungen," welche bereits an anderer Stelle dieser Berichte eingehender besprochen sind.

Die von den HHrn. V. Meyer und M. Lecco ausgeführte Arbeit über „Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks" ist in meiner letzten Correspondenz erwähnt.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 11. Januar 1875.

Hr. V. Meyer giebt „Bemerkungen zu Geuther's Abhandlung: „„Zur Kenntniss des Nitroäthans"".

Die HHr. V. Meyer und J. Locher haben das Verhalten des Dinitropropans und der Aethylnitrolsäure gegen Zinn und Salzsäure eingehend untersucht. Die HHrn. Verfasser haben der Gesellschaft über die betreffenden Gegenstände früher selbst ausführlich berichtet.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 8. Februar 1875.

Hr. A. Baltzer berichtet über ein eigenthümliches Vorkommen des Tridymits.

Eine eingehende Mittheilung über die „Einwirkung der Säuren auf nitrirte Fettkörper" von den HHrn. V. Meyer und J. Locher ist in diesen Berichten bereits erschienen.

Hr. E. Kopp sprach über eine einfache Methode zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen.

Gegenüber der Bestimmungsmethode der Halogene mittelst reinem, gebrannten Kalk, welche bedeutende Flüssigkeitsvolumen und lang-

wierige Filtrationen nach sich zieht, war die Methode von Carius, die Verbrennung der organischen Substanz mittelst Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Glasrohr unter Druck zu bewerkstelligen, eine sehr anzuerkennende Vereinfachung und ein reeller Fortschritt.

Indessen bietet dieselbe in manchen Fällen bedeutende Schwierigkeiten, besonders wenn es sich um hochnitrirte Substanzen handelt, welche neben $NO_2$ auch Cl, Br oder Jod enthalten. Solche Substanzen leisten der nassen completen Verbrennung einen hartnäckigen Wiederstand; man muss concentrirte Salpetersäure und eine sehr hohe Temperatur anwenden, wobei in Folge des sehr bedeutenden Druckes im Innern der Röhren, dieselben häufig platzen. In solchen, sowie auch in den gewöhnlichen Fällen wird folgende sehr einfache Methode angewendet werden können. Man bedient sich einer ungefähr 60$^{cm}$ langen und 5—6$^{mm}$ inneren Durchmesser haltenden Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist. Es kann jede ordinäre, etwas starke Gasentbindungsröhre benutzt werden.

Die organische Substanz wird zur leichteren Regulirung der Zersetzung mit reinem Eisenoxyd (durch Glühen von umkrystallisirtem Eisenvitriol dargestellt) innig gemischt, zuerst in die Röhre eingebracht, so dass sie eine lockere Colonne von 12—18 Cm. Länge bildet. Mit etwas Eisenoxyd wird nachgespült.

Auf diese Schicht werden auf eine Länge von 20—25 Cm. mehrere enggewundene Spiralen von ziemlich feinem Eisendrahte niedergeschoben und den Rest der Röhre füllt man mit porösen Krusten von entwässerten, reinen Sodakrystallen.

Man erhält dieselben mit der grössten Leichtigkeit, indem man einige Krystalle von reinem Natriumcarbonat in einer Platinschaale bei einer nicht bis zum Schmelzen des Salzes steigenden Temperatur vollständig entwässert.

Man bringt nun den Theil der Röhre, wo die Eisenspiralen sich befinden, zum Glühen und rückt mit der Hitze nach und nach bis zum geschlossenen Ende der Röhre. Bei dieser Temperatur wird die im Contact mit $Fe_2O_3$ sich befindende organische Substanz vollständig zersetzt. Sollte selbst eine partielle Verflüchtigung stattfinden, so findet sicher die Zersetzung auf den Eisenspiralen statt. In welcher Form auch die Halogene sich entwickeln mögen, sie werden vom glühenden Eisen, welches im Ueberschuss da ist, als wenig flüchtiges $Cl_2Fe$, $Br_2Fe$, u. s. w. zurückgehalten. Spuren von $Cl_3Fe$, $Br_3Fe$, welche verdampfen könnten, werden vom Natriumcarbonat zersetzt und das Halogen fest gebunden. Die Operation kann in relativ kurzer Zeit vollzogen werden. Die Röhre wird nach dem Erkalten äusserlich gereinigt, auf einem Papier in Stücke zerschnitten und nun Alles in einen Kolben mit etwas destillirtem Wasser gebracht und einige Zeit gekocht. Die Chlor-, Brom- und Jodeisenverbindungen

werden vom kohlensauren Natron zersetzt. Man filtrirt, wäscht aus, übersättigt mit Salpetersäure und präcipitirt mit Silbernitrat. In den meisten Fällen übersteigt das Gesammtvolumen der Flüssigkeiten nicht 40 CC.

Hr. E. Kopp beschreibt ferner ein practisches Verfahren zur Untersuchung des Chlorzinks: letzteres wird neuerdings vielfach zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen gebraucht, und war Verfasser daher mehrfach im Falle, Methoden zur Werthbestimmung dieses Körpers, welche leicht und rasch ausgeführt werden können, aufzusuchen.

Ferner giebt Hr. E. Kopp die Zusammensetzung eines von ihm untersuchten, kupferhaltigen Mineralwassers.

Eine Mittheilung des Hrn. O. Witt: „Zur Kenntniss des 1.3 Dichlorbenzols und seiner Derivate" ist bereits in diesen Berichten publicirt worden.

Das auswärtige Mitglied Hr. Kern in Offenbach macht schriftliche Mittheilungen über Beobachtungen, die er bei der Fabrikation von Methylanilin im Grossen gemacht hat. Aus denselben geht hervor, dass die Methylirung des Anilins mittelst Holzgeist und Salzsäure sich stets auf die beiden Amidwasserstoffatome erstreckt, so zwar, dass das einmal angegriffene Anilinmolekul sofort in Dimethylanilin übergeht. In dem Reaktionsprodukt konnte nämlich Hr. Kern, selbst wenn die Methylirung, sei es absichtlich oder unabsichtlich, keine vollständige war, neben Dimethylanilin wohl noch intactes Anilin, nie aber die monomethylirte Base nachweisen.

Zur Prüfung auf Monomethylanilin wurde die Reaction angewandt, welche Hofmann zur Trennung der beiden Basen benutzt hatte, nämlich die Behandlung der entwässerten Basen mit Chloracethyl, durch welches Agens Monomethylanilin in die Acetverbindung übergeführt wird, die leicht zu isoliren ist.

Hr. Kern kann ferner die Beobachtung Hofmann's nicht bestätigt finden, dass durch Schwefelsäure noch ein Niederschlag von Anilinsulfat in dem Basengemenge erzeugt werde, wenn Chlorkalk die Gegenwart von Anilin nicht mehr anzeige; er findet im Gegentheil, dass auch hier die Chlorkalkreaction an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lasse.

## Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 22. Febr. 1875.

Hr. O. Meister berichtet über ein Vorkommen von krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxyd, welches als einzig bisher beobachtetes Beispiel eines krystallisirten Ferrisulfates ein gewisses Interesse beansprucht. Die wohl ausgebildeten Krystalle hatten sich aus einer Eisenbeize des Handels bei längerem Stehen gebildet; allem Anschein nach gehören sie dem klinorhombischen Systeme an und stellen Kombinationen dar von Prisma, Hemipyramide, Basis- und

Längsflächen, von denen namentlich die beiden letzteren Gestalten stark entwickelt hervortraten. Ursprünglich vollständig klar und durchsichtig von schön hyacinthrother Farbe bedecken sie sich schon nach kurzem Stehen an der Luft durch Verwitterung mit einem röthlich gelben Pulver. In Wasser sind sie wenig und träge löslich, von mehr Wasser werden sie besonders rasch beim Erwärmen zersetzt, leicht lösen sie sich auf in einer Lösung von Eisenvitriol und können dann ohne Zersetzung selbst bis zum Kochen erhitzt werden; eine solche concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer gallert- oder syrupartigen Masse, aus welcher selbst bei längerem Stehen nicht wieder Krystalle anschiessen. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung im Krystallwasser; durch längeres Erhitzen im Trockenkasten auf 110—115° lassen sich 35—36 pCt. Wasser austreiben; 10 weitere pCt. Wasser entweichen beim Glühen mit Bleioxyd.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Berechnet für $Fe_2O_3, 2SO_3 + 15H_2O$. |
|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | 27.1 | 27.1 |
| $SO_3$ | 27.3 | 27.1 |
| $H_2O$ | 45.6 | 45.8. |

Berücksichtigt man, dass ca. 36 pCt. Wasser = $12H_2O$ sich leicht austreiben lassen, daher wahrscheinlich als Krystallwasser fungiren, so würde unter Benutzung von Erlenmeyer's Ansicht über die Konstitution des Eisenvitriols die Entstehung der Verbindung aus Eisenvitriol durch Salpetersäure sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\begin{matrix} Fe\langle^{SO_4H}_{OH} \\ Fe\langle^{OH}_{SO_4H} \end{matrix} \begin{matrix} +6H_2O \\ +6H_2O \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} Fe\langle^{SO_4H}_{OH} \\ \quad | \quad OH \\ Fe\langle^{OH}_{SO_4H} \end{matrix} + 12H_2O.$$

Die Formel $Fe_2O_3, \begin{matrix}2SO_3\\3H_2O\end{matrix} + 12H_2O$ verlangt 36.6 pCt. Krystall- und 9.1 pCt. Constitutionswasser.

Der Niederschlag, der beim Uebergiessen der Krystalle mit viel kaltem Wasser sich bildet und ebenso die gelbrothe, ockrige Trübung, die beim starken Verdünnen von Eisenbeize entsteht, sind basisches Ferrisulfat und entsprechen nahezu der Formel:

$$2Fe_2O_3 . SO_3 + 7H_2O.$$

Gefunden: 61.4 pCt. $Fe_2O_3$; 14.6 pCt. $SO_3$ und 23.9 pCt. $H_2O$.
Berechnet: 60.9 - - 15.2 - - - 23.9 - -

Das gelbliche Filtrat enthält $Fe_2O_3$ und $SO_3$ im Verhältniss 2 : 7; die Zersetzung mit kaltem Wasser erfolgt also nach der Gleichung:

$$4(Fe_2O_3, 2SO_3) = 2Fe_2O_3 . SO_3 + 2Fe_2O_3, 7SO_3.$$

Ein noch basischeres Ferrisulfat ist der Niederschlag, der mit heissem Wasser entsteht. Die Krystalle, kurze Zeit mit etwa ihrem 100fachen Gewicht Wasser gekocht, geben einen reichlichen, röthlichgelben Niederschlag, der $Fe_2O_3$ und $SO_3$ im Verhältniss 3 : 1 enthält, während im farblosen Filtrat $Fe_2O_3$ und $SO_3$ im Verhältniss 1 : 7 sich finden.

Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:

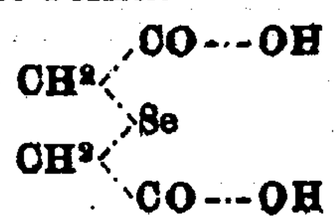
$$4(Fe_2O_3 . 2SO_3) = 3Fe_2O_3, SO_3 + Fe_2O_3, 7SO_3.$$

Folgende Mittheilungen sind bereits in den Berichten erschienen: „Ueber organische Sulfocyanverbindungen" von Hrn. O. Billeter; „Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks" von HHrn. V. Meyer und M. Lecco; „Zur Kenntniss der Nitroverbindungen" von Hrn. J. Tscherniak.

## Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 8. März 1875.

Hr. Luchsinger setzt seine Mittheilungen über „Physiologie und Pathologie des Glycogens" fort.

Hr. E. Schulze hat in Verbindung mit Hrn. A. Ulrich die Selenverbindung dargestellt, welche der früher von ihm beschriebenen Thiodiglycolsäure (oder Sulfidiglycolsäure) entspricht. Man kann diese Verbindung als Selenodiglycolsäure bezeichnen und ihre Constitution durch die Formel:



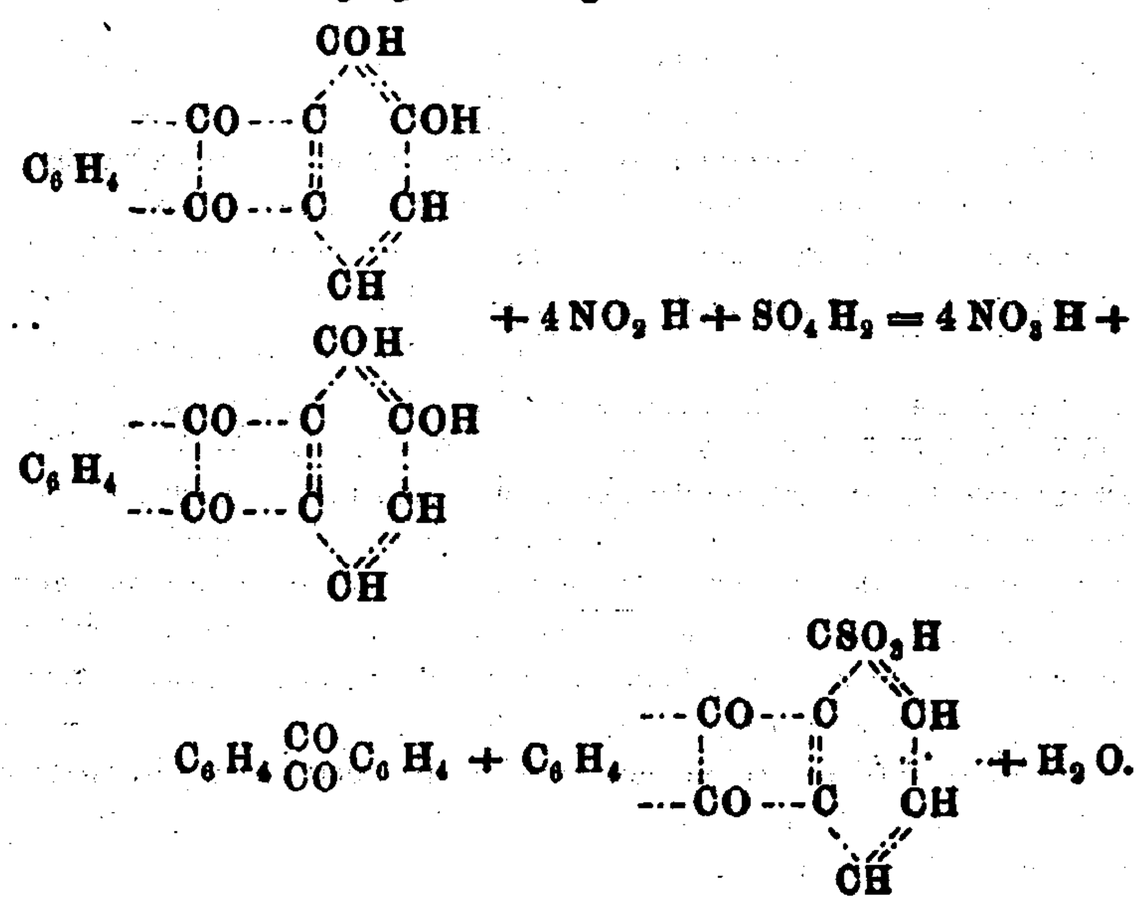

ausdrücken. Das Ammoniumsalz derselben entsteht, wenn man Selenammonium auf eine alkoholische Lösung von monochloressigsaurem Ammonium einwirken lässt. Da das Salz in Alkohol unlöslich ist, so scheidet es sich aus, gemengt mit dem gleichzeitig gebildeten Salmiak. Man löst das Gemenge in Wasser und fällt mit Kupfersulfat; es entsteht ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag von selenodiglycolsaurem Kupfer, der bei der Zersetzung mit $H^2S$ die freie Säure liefert. Sie krystallisirt aus der wässrigen Lösung in sehr schönen, grossen, prismatischen, farblosen Krystallen, welche wasserfrei und luftbeständig sind. Das Amid der Selenodiglycolsäure, welches man leicht durch Umsetzung von Monochloracetamid mit Selenammonium erhalten kann, krystallisirt in glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Hr W. Weith sprach „über die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak" und hat bereits eine Mittheilung hierüber in diesen Berichten erscheinen lassen.

Ebenso werden die HHrn. Weith und Eberth „über die Constitution des Tetraphenylmelamins" der Gesellschaft direct berichten.

Hr. C. Nienhaus hat das Verhalten von Alizarin gegen salpetrige Säure näher untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Löst man künstliches Alizarin in conc. $SO_4H_2$ und trägt allmählich $KNO_2$ in die Lösung, oder leitet man salpetrigsaure Dämpfe (aus Salpetersäure und Stärke) durch dieselbe, so geht die ursprünglich hochrothe Farbe der Lösung bald in Braun über. Ein Tropfen des Gemisches in verdünntes NaHO gebracht, giebt nicht mehr die violette Reaction des Alizarin, sondern eine gelbrothe. Auf weiteren Zusatz von $KNO_2$ wird die Farbe der Lösung schliesslich dunkel weingelb, ein Tropfen derselben giebt mit NaHO keine Farbenreaction mehr und beim Ausgiessen in Wasser bildet sich ein Niederschlag, der aus Anthrachinon besteht. Beim Filtriren erhält man den Niederschlag in graugelber Farbe; derselbe giebt mit Zinnoxydul-Natron die rothe Anthrachinonreaction, sublimirt und das Sublimat zeigt den Schmelzpunkt des Anthrachinon. Das Filtrat war hellgelb gefärbt; es wurde mit $CaCO_3$ versetzt, aus der Lösung der Kalk durch $Na_2CO_3$ ausgefällt, das Filtrat zur Trockne abgedampft, wodurch ein orangegelbes Salz erhalten wurde. Dieses wurde einer vorsichtig geleiteten Alkalischmelze unterworfen, deren Resultat auf eine anthrachinonmonosulfosaure Verbindung schliessen liess. Das Gewicht des regenerirten Anthrachinons betrug annähernd $\frac{1}{3}$ des angewandten Alizarins. Der Vorgang würde folgender sein:



Da eine Präexistenz von Anthrachinon in dem künstlichen Alizarin nicht absolut ausgeschlossen war, wurde ein Parallelversuch mit sublimirtem, natürlichen Alizarin ausgeführt, der zu demselben Resultat führte. Ferner wurde der Versuch dadurch variirt, dass das Alizarin statt in $SO_4H_2$ in Eisessig gelöst wurde, wobei ebenfalls die Reaction vor sich ging.

Die angegebene Farbenreaction mit NaHO deutet darauf hin, dass das Alizarin zuerst zu Monoxyanthrachinon, dann zu Anthrachinon wird.

Natürliches und künstliches Purpurin wurden ebenfalls der Reaction unterworfen und führte diese zu demselben Endresultat, jedoch war ein Uebergang des Purpurins in Alizarin durchaus nicht zu constatiren. Die hochrothe Alkalireaction des Purpurins ging bald in eine weinrothe, aber nicht in eine violette über. Dies würde übereinstimmen mit der Beobachtung Rosenstiehl's, dass Purpurin durch Reduction nicht in Alizarin, sondern in Purpuroxanthin übergeht.

Hr. Ebert berichtet über die von ihm im Universitätslaboratorium ausgeführte Untersuchung eines Leichenwachses. Behufs Zerlegung des Säuregemisches (frühere Versuche hatten schon die Abwesenheit von Glycerin im Untersuchungsobject dargethan) wurde mit Kali verseift (wobei 1 pCt. $NH_3$ entweicht und ein unlöslicher Rückstand von ca. 6 pCt. aus Geweben u. s. w. bestehend, bleibt) und hierauf die Methode der partiellen Fällung mit essigsaurer Magnesia angewendet. Es wurden so folgende Resultate erlangt.

Die Hauptmasse bestand aus Palmitinsäure (mittlere Fractionen, Verbrennungen, Analysen von Salzen und vom Aethyläther, sowie Schmelzpunktsbestimmungen gaben sehr genau die verlangten Zahlen); in bedeutend geringerer Menge war Margarinsäure vorhanden (1. Fraction). Obgleich diese Säure bisher nur durch Synthese erhalten wurde, glaubt Vortragender doch, dass sie im Leichenwachs vorkommt, wenigstens wurde durch wiederholte fractionirte Fällung mit Magnesia der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure (59°, Heintz giebt 59.9° für Margarinsäure an) nicht verändert. Die durch Analysen gefundenen Werthe stimmten genau mit den von der Theorie verlangten.

Aus der letzten Fraction, welche schon nicht mehr durch Magnesia, wohl aber durch essigsaures Blei fällbar war, wurde eine in nadelartigen, farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirende Säure erhalten, die bei 80° schmolz. Elementaranalysen, Silber- und Magnesiabestimmungen der betreffenden Salze führten zu der Formel $C_{17}H_{34}O_3$ = Oxymargarinsäure. Dieselbe ist in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Das Silbersalz bildet amorphe, lichtbeständige, weisse, beim Erhitzen auf 100° sich zersetzende Flocken, das Magnesiasalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und kann daraus in harten Körnern krystallisirt erhalten werden.

Die Prüfung auf Oelsäure (deren Bleisalz bekanntlich in Aether löslich ist) gab ein negatives Resultat.

Hr. R. Lüssy hat „über Toluylencyanat und Toluylensulfocarbamid" der Gesellschaft direct berichtet.

Schliesslich möchte ich meiner letzten Correspondenz noch eine Berichtigung anfügen. Es findet sich daselbst als Anmerkung eine kurze Notiz über Eosin, welche von verschiedener Seite so aufgefasst wurde, als wäre sie von mir selbst gemacht worden. Dies ist nicht richtig, denn es wurde jene Beschreibung des Eosins von Hrn. Meister gelegentlich seines Vortrages vom 16. November 1874 über Seifenuntersuchung gegeben und gehört somit dem Referate des Hrn. Meister an.

---

### 228. A. Henninger, aus Paris, 26. Mai 1875.

In der Sitzung der Akademie vom 10. Mai kam ausser einer Arbeit des Hrn. Scheurer-Kestner über die Gegenwart des Schwefelsäureanhydrids unter den Verbrennungsprodukten der Pyrite, deren ich schon in meiner letzten Correspondenz erwähnt habe, nichts Chemisches vor.

#### Akademie, Sitzung vom 17. Mai.

Hr. A. Müntz zeigt durch eine Reihe interessanter Versuche, dass die physiologischen (geformten) und chemischen (ungeformten) Fermente gegen Chloroform ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Die geformten Fermente der Milchgährung, Harngährung, Buttersäuregährung, Alkoholgährung und der Fäulniss werden bei Gegenwart von Chloroform unwirksam; das Alkoholferment wird sogleich getödtet, dagegen scheint das Milchsäureferment, wenn es nicht zu lange Zeit in der chloroformhaltigen Flüssigkeit verweilt hat, seine frühere Thätigkeit wieder annehmen zu können.

Was nun andererseits die chemischen Gährungsprocesse durch ungeformte Fermente (Diastase, Emulsin, Synaptase, Ptyalin, Ferment des Hefenwassers) anbelangt, so werden dieselben durch Chloroform weder verhindert noch verlangsamt. Das Chloroform gestattet folglich, die beiden Arten von Gährungen scharf abzugrenzen.

Hr. A. Baudrimont beschreibt einen Versuch über die schleimige Gährung der Lösungen von Rohzucker, aus dem er folgern zu können glaubt, dass dieser sonderbare Process, wenigstens im Anfange, nicht auf einer Veränderung des Zuckers, sondern auf einer ganz besonderen Entwicklung des Fermentes, welches der Rohstoff enthält, beruht.

**Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Mai.**

Hr. Friedel legt der Gesellschaft eine Notiz des Hrn. Pfaundler über die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Flächen desselben Krystalls und über die zwischen dieser Eigenschaft und gewissen allgemeinen Principien der Naturwissenschaften existirende Beziehung vor. Hr. Pfaundler erinnert daran, dass er im Jahre 1869 in einer theoretischen Abhandlung, welche in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie erschienen, gezeigt habe, dass ein Krystall in einer gesättigten Lösung seine Form ändern kann, ohne an Gewicht zu- oder abzunehmen; einzelne Flächen eines Krystalls können sich daher auf Kosten der anderen entwickeln, oder mit anderen Worten, die Löslichkeit verschiedener Flächengattungen ist verschieden. Dies ist dieselbe Schlussfolgerung, zu der Hr. Lecoq de Boisbaudran auf Grund interessanter und sehr sorgfältig ausgeführter Versuche vor Kurzem gelangt ist.

Hr. Pfaundler erinnert ferner an seine Abhandlungen: „Beiträge zur chemischen Statik" (Pogg. Ann. Bd. CXXXI S. 55) und „Der Kampf ums Dasein unter den Molekülen, ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik" (Pogg. Ann. Jubelheft S. 182).

Hr. Friedel macht sodann weitere Mittheilungen über die molekulare Verbindung von Salzsäure und Methyloxyd. Dieselbe dissociirt sich nicht vollständig, wenn man sie in Dampfform verwandelt, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht. Die mit dem Hofmann'schen Apparate bei zwischen 2° und 25° liegenden Temperaturen bestimmten Dichten sind immer grösser, als die für vollständige Dissociation berechnete. Mischt man andererseits gleiche Volumina der beiden Gase in vollkommen trocknem Zustande bei 20° und bei gewöhnlichem Drucke, so tritt eine Contraction ein, die ungefähr 6 pCt. beträgt. Absorbirt man endlich in dem Dampfe der Molekularverbindung die Salzsäure durch Kali, so beobachtet man eine geringere Contraction, als man der Theorie nach erwarten sollte. Aus diesen drei Versuchen ergiebt sich daher, dass die molekulare Verbindung von Methyloxyd und Salzsäure theilweise ohne Dissociation flüchtig ist.

In flüssigem Zustande ist sie zum Theil schon dissociirt und enthält in Lösung eine gewisse Menge des condensirbarsten Gases (Methyloxyd), daher denn auch die gefundene Zusammensetzung keiner einfachen Formel entspricht und sich übrigens mit den Bedingungen (Temperatur und Druck) der Bereitung ändern muss. Das Produkt, welches Hr. Friedel erhalten, war ungefähr der Formel

$$5\,HCl,\ 6\,C^2H^6O$$

entsprechend zusammengesetzt.

Hr. L. Magnier de la Source hat Versuche über die Spaltung der Harnsäure durch Wasser ausgeführt, aus denen er folgende Schlussfolgerungen ziehen zu können glaubt:

1) Harnsäure besitzt in sehr verdünnter Lösung einen veränderlichen Löslichkeitscoëfficienten, der um so grösser, je verdünnter die Lösung ist.

2) Diese Zunahme des Löslichkeitscoëfficienten scheint zuerst durch die Bildung eines Hydrates und später durch die Spaltung dieses Hydrates in Harnstoff und Dialursäure bedingt zu sein. Diese Säure hat Verfasser nicht analysirt, sondern durch die Unlöslichkeit ihres Kaliumsalzes und die Verwandlung desselben an der Luft in Kaliumisoalloxanat charakterisirt.

3) Die Spaltung der Harnsäure in Harnstoff und Dialursäure wird sehr durch die Wärme und besonders durch Zusatz von Kali beschleunigt.

---

### 229. R. Gerstl, aus London, den 4. Juni.

In der gestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Wirkung von Kälte und Druck auf die gasförmigen Destillationsprodukte von bituminösem Schiefer", von J. T. Coleman. Bei 0° C. und Druck von 140 Pfund auf den Quadratzoll, reducirt sich ein Theil jener Gase zu flüssigem Kohlenwasserstoff von etwa 0.680 Dichte; 1000 Kubikfuss Gas geben ungefähr 1 Galone Flüssigkeit. Das unverdichtet bleibende Gas brennt mit blauer, der Bunsen'schen Flamme ähnlichen Farbe.

„Die Theeplantagen Ostindiens von chemischem Gesichtspunkte", von C. Brown. Zahlreiche Analysen von Theeblättern und experimentelle Belege für die Vortheilhaftigkeit entsprechender Mineraldünger.

„Structur und Zusammensetzung gewisser Pseudomorphen von der Gestalt des Orthoklas", von J. A. Phillips. Diese merkwürdigen Krystalle finden sich bei Huel Coates in Cornwall, und sind Feldspath, aus welchem das Kali eliminirt und durch Zinnoxyd und andere Metalle ersetzt worden ist. Dünne Sectionen erscheinen unter dem Mikroskop als eine silberweisse, verflochtene Masse von glimmerartigen Täfelchen, vermengt mit Krystallen von Quarz, Zinnoxyd und zuweilen blauem Turmalin.

„Ueber Narcëinabkömmlinge", von G. H. Beckett und C. R. A. Wright. Narcëin bildet kein definitives Sulfat von mehr basischer Zusammensetzung, als das $C_{23}H_{29}NO_9 . H_2SO_4$, das aus einer concentrirten, viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung mit 10 aq. krystallisirt. Aus verdünnten und weniger saueren Lösungen scheiden sich unbestimmte Verbindungen aus; mit 50 Th. Wasser auf 1 Th. Narcëin und 8 bis 10 Th. Schwefelsäure erhält man seidenglänzende,

faserige Krystalle, deren Zusammensetzung annäherungsweise durch $7(C_{23}H_{29}NO_9).4H_2SO_4 + 10$ aq. ausgedrückt werden kann. Aus noch dünneren Lösungen ergeben sich noch basischere Salze, und gleiche Verbindungen bilden sich beim Digeriren obigen Salzes mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren.

Das normale Hydrochlorat wird durch fortgesetzte Einwirkung von Wasser in ein basisches, blos 0.25 pCt. Chlor enthaltendes verwandelt, und lässt man dieses aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren, so verschwindet das Chlor daraus vollständig. Die Schwefelsäure der basischen Sulfate kann eliminirt werden, wenn man die heisse Lösung des Salzes in eine Sodalösung rinnen und den entstandenen Niederschlag aus Alkohol auskrystalliren lässt.

Mit Jodäthyl geht Narcëin eine krystallisirbare Verbindung ein, $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5J.2H_2O$, die beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol kein Jodäthyl verliert. Das aus dieser Verbindung durch Silberoxydhydrat gewonnene Aethylhydrat zerfällt spontan in Alkohol und Narcëin; das Platinsalz des Narcëinäthylchlorides verliert Aethyl und wird während des Trocknens zu Narcëinplatinchlorid.

Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt zu keinem Acetylderivat, liefert aber durch Wasseraustritt mehrere Basen („Apo"-Derivate), darunter eine krystallisirbare, $C_{23}H_{25}NO_7$.

Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) entzieht dem Narcëin einen Theil des Sauerstoffs; allein keine der entstandenen Basen krystallisirt.

„Wirkung polybasischer Säuren auf Morphin und Codeïn", von Beckett und Wright. Erhitzt man Codeïn mit Bernsteinsäure auf 180°, so erhält man, nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{42}N_2O_6 + 2C_2H_4(COOH)_2$$
$$= C_{36}H_{40}N_2O_6 < \begin{matrix} CO.C_2H_4.COOH \\ CO.C_2H_4.COOH \end{matrix} + 2H_2O,$$

eine Verbindung, die sich gegen Säuren als Base, gegen Metalloxyde als Säure verhält; die Salze der ersten Klasse sind beständiger als die der zweiten. Die Substanz krystallisirt aus 80procentigem Alkohol mit 10 aq., und giebt mit Salzsäure

$$C_{36}H_{40}(C_4H_5O_4)_2N_2O_6.2HCl.2H_2O.$$

Die zweibasische, vieratomige Weinsteinsäure polymerisirt das Codeïn und liefert eine verschiedene Klasse von Abkömmlingen, und gleiches ist der Fall mit Oxalsäure.

Morphin verhält sich genau wie Codeïn.

Beide Basen geben mit Kampfersäure analoge Derivate; die Codeïnbase ist

$$C_{36}H_{40}N_2O_6 < \begin{matrix} CO.C_8H_{14}.COOH \\ CO.C_8H_{14}.COOH \end{matrix} + 6H_2O.$$

Weinsteinsäure und Codeïn giebt bei 160° ein amorphes Tetra-

codeïnderivat. Mit Oxalsäure bei 150° geschmolzen, entwickeln beide Basen Kohlenoxyd und Kohlensäure, und liefern bloss Polymeride, identisch mit den mittelst Schwefel- und Phosphorsäure gewonnenen.

„Wirkung von Chlor auf Pyrogallol", von C. E. Groves und J. Stenhouse. Sättigt man eine kalte Lösung von Pyrogallol in Essigsäure mit Chlor, und setzt dann concentrirte Salzsäure (ungefähr den vierten Raumtheil der Pyrogallollösung) zu, so erstarrt die Mischung zu einer Masse kleiner Krystalle, die man durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Benzol reinigt. Das Salz ist $C_{18} H_6 Cl_{12} O_{12} + 2$ aq.; es schmilzt bei 104°, bricht dabei aber auf.

Erhitzt man die mit Chlor gesättigte Lösung auf 70° C. und leitet während des Erhitzens weiteres Chlor ein, so bildet sich $C_{18} H_7 Cl_{11} O_{10}$, das sich nach Abkühlen in harten, glänzenden, in Aether leicht löslichen Krystallen abscheidet.

„Ueber Nitroalizarin", von W. H. Perkin. Diese Verbindung, $C_{14} H_7 (N O_2) O_4$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diazetylalizarin in orangegelben Nadeln gewonnen. Reductionsmittel verwandeln dieselbe in Amidoalizarin $C_{14} H_7 (H_2 N) O_4$, das aus Alkohol in dunkelbraunen, grün-metallischen Glanz besitzenden Nadeln krystallisirt.

Mit Thonerdebeizen erzeugt Nitroalizarin eine orangerothe Farbe, ähnlich der des Aurins und mit Eisenbeizen ein röthliches Dunkelviolett; Amidoalizarin liefert mit ersteren Beizen eine violette Farbe, mit Eisenbeizen ein bläuliches Violett. Beide Substanzen färben ungebeizte Seide — Nitroalizarin hellgoldgelb, der Amidokörper violettroth.

Verfasser beschrieb auch Monoacetylalizarin, $C_{14} H_7 (C_2 H_3 O) O_4$, das in goldgelben Schuppen krystallisirt und, wie die Diacetylverbindung, durch Alkalien leicht zersetzt wird.

„Ueber einige Metallderivate des Cumarins", von R. Williamson. Verfasser beschrieb die entsprechenden Salze des Natriums, Kaliums, Bariums und des Bleies. Die drei ersteren Verbindungen wurden durch Vermischen von Cumarin mit den wässerigen Basen gewonnen; das Bleisalz bereitet man durch Eintragen von Bleinitrat in Cumarinnatriumlösung.

„Wirkung verdünnter Mineralsäuren auf Bleichkalk", von F. Kopfer. Der Inhalt dieser Mittheilung ist Ihnen vor einiger Zeit von Hrn. Schorlemmer berichtet worden.

Aus der vorwöchentlichen Sitzung sind die folgenden Notizen zu geben:

„Notizen über gesunde und ungesunde Milch", von A. H. Smee. Zahlreiche Analysen haben Verfasser gezeigt, dass die procentische Zusammensetzung der Milch von einzelnen Kühen sehr variirt, dass aber die mittlere Zusammensetzung der Milch von einer ganzen Heerde eine ziemlich constante ist. Namentlich ist der Unterschied in den Zahlen

des Wassers so bedeutend, dass man eine bessere Sorte mit Wasser verdünnen kann, ohne dass diese Manipulation nachzuweisen wäre. Verfasser behauptete ferner, dass die Milch von Kühen, die auf mit Cloakenwasser berieselten Wiesen weiden, eine sehr ungesunde sei: sie rieche übel, und noch mehr die aus derselben bereitete Butter; sie beginnt in etwa 36 Stunden zu faulen; am bemerkenswerthesten ist aber, dass das Caseïn der Milch, das von Kühen, die auf mit Cloakenflüssigkeit berieselten Feldern weideten, herrührt, durch den Dyalisator passirt.

„Ueber einige Neu-Schottland-Mineralien", von H. Howe. Bemerkungen über Centrallassit, Stilbit, Mangantit u. A. und deren Vorkommen.

„Ueber Ammoniakbestimmung in Wasser", von W. H. Deering. Erwähnt einiger Vorsichtsmassregeln in der Anwendung der Nessler-schen Probe.

---

## 230. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3654. J. Young, Kelly, Schottland. „Gewinnung von Salzsäure."
Datirt 10. November 1873.

Chlorcalcium, wie man solches bei der Darstellung von Soda mittelst des Ammoniakprocesses erhält, wird mit feinem Kiessande in Retorten, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf, erhitzt. Auf ein Gewichtstheil Chlorcalcium nimmt man etwa anderthalb Gewichtstheile Sand.

3655. W. Weldon, Merton bei London. „Papierbrei aus Holzfaser."
Datirt 10. November 1873. P. P.

Anstatt ein kaustisches Alkali zum Kochen mit der Holzfaser u. s. w. zu nehmen, wird eine Lösung von Aetzkalk in Chlorcalciumlösung vorgeschlagen.

3675. } A. M. Clark, London. (Für G. Borden, White Plains, und
3676. } J. G. Borden, South East, Staat New-York, V. St.) „Präserviren von Milch."
Datirt 11. November 1873.

Die Milch wird unter Druck gekocht und nachher erst in die Vacuumpfanne gebracht und wie üblich eingedampft. Der Zusatz von Zucker fällt in diesem Verfahren weg.

3697. M. Benson, London. (Für G. W. Morris, J. S. Robinson und G. N. Mackenzie, Baltimore, V. St.) „Leuchtgasfabrikation."
Datirt 18. November 1873.

Petroleum oder sonst ein flüssiger Kohlenwasserstoff wird in geeigneten Apparaten mittelst überhitzten Wasserdampfes zerlegt.

3731. B. Hoffmark, St. Petersburg. (Für Oberst B. Wiener, St. Petersburg.) „Schiesspulverfabrikation."
Datirt 17. November 1873.

Um eine innigere Mischung von Salpeter, Kohle und Schwefel zu Wege zu bringen, lässt man das Gemenge durch auf 120° C. erhitzte Pressplatten passiren, — der Schwefel schmilzt und vertheilt sich gleichförmig durch die Masse.

### 3771. E. P. H. Vaughan, London. (Für J. Bernhard, Paris.) „Mittel gegen Kesselstein."

Datirt 20. November 1878.

Eine Lösung von 200 Pfund Leim, 100 Pfund Ochsengalle, 1 bis 2 Pfund carbolsaurem Natron in 25 Gallonen Wasser wird in Blöcke gegossen und erstarren gelassen. Die Composition reducirt schon gebildeten Kesselstein zu einem feinen Pulver und verhütet die Bildung desselben; für letztern Zweck genügt wöchentlich einmaliger Zusatze einer Unze Composition zum Speisewasser für eine Pferdekraft.

### 3805. W. Weldon, Merton bei London. „Darstellung von Soda."

Datirt 22. November 1878.

Das im Ammoniak-Sodaprocess gewonnene Chlorammonium wird, in Lösung, mit kohlensaurer Magnesia destillirt: es geht kohlensaures Ammoniak über, und Chlormagnesium (gemengt mit Chlornatrium, das dem Chlorammonium beigemischt war) bleibt zurück. Das kohlensaure Ammoniak wird zusammen mit einem zweiten Aequivalente zur Gewinnung von Soda benutzt. Die Chlormagnesiumlösung wird eingedickt, wobei das sich ausscheidende Chlornatrium von Zeit zu Zeit herausgeschöpft wird und nachher in Oefen calcinirt. Man gewinnt so Salzsäure und Magnesia; die letztere führt man mittelst der Verbrennungsgase in Carbonat über. Das Entfernen des Kochsalzes, bevor man zum Calciniren schreitet, ist von Wichtigkeit; bewerkstelligt man dies nicht, so kann das Chlormagnesium durch Hitze allein nicht zerlegt werden. Auch soll, Hrn. Weldon zufolge, eine theilweise Zersetzung des Chlormagnesiums vortheilhafter für die nachherige Umwandlung in Carbonat sein, als eine vollständige.

### 3920. H. Rabtjen, Bremerhafen, Deutschland. „Schutzanstrich für Schiffsböden."

Datirt 29. November 1878.

Die Composition besteht aus

| | | |
|---|---|---|
| Holzgeist | 120 | Gewichtstheile, |
| Schellack | 42 | - |
| Terpentin | 8 | - |
| Leinöl (gekocht) | 20 | - |
| Rohes Harz | 15 | - |
| Galizot | 10 | - |
| Theeröl | 6 | - |
| Talg | 6 | - |
| Venetianisches Roth | 120 | - |
| Arsenik | 20 | - |
| Zinkoxyd | 3 | - |
| Quecksilberoxyd | 30 | - |
| | 400 | Gewichtstheile. |

### 3942. A. Smith und F. Field, London. „Bleichen von Paraffin."

Datirt 2. December 1878.

Das Bleichen wird durch den atmosphärischen Sauerstoff, unter Zuhilfenahme einer kieselsauren alkalischen Erde oder kieselsauren Mangans oder Eisens, zu Wege gebracht. Das getrocknete, wasserhaltige Silicat, das man durch Vermengen einer concentrirten Lösung des bezüglichen alkalischen Erdsalzes mit Natronsilicatlösung erhält, wird mit dem vorher angesäuerten, auf 145 bis 160° C. erhitzten Paraffin innig vermengt, und in das Gemenge atmosphärische Luft geblasen; Absetzenlassen, Abziehen, Filtriren beschliessen die Operation. Die Menge des zuzusetzenden Silicates variirt von 5 bis 15 pCt. Um das vom abgesetzten Pulver absorbirte Paraffin freizumachen, braucht man das Silicat nur kurze Zeit lang mit einer verdünnten Mineralsäure zu kochen.

[Nach der Ansicht der Patentinhaber hätte das Einblasen der Luft keinen andern Zweck, als die Paraffinmasse zu agitiren; die bleichende Wirkung wäre ausschliesslich dem Silicate zuzuschreiben. D. B.]

### 3975. C. P. N. Weatherby, New-York. „Präserviren von Holz."

Datirt 8. December 1878.

Das Holz wird, nach vorangegangenem Trocknen, mit unterschwefligsaurem Kalk, gelöst in flüssiger schwefliger Säure, getränkt. Das Lösen des Kalksalzes, sowie das folgende Imprägniren des Holzes findet unter sehr hohem Drucke statt. Das Kalksalz wird in den Poren des Holzes bald zu Gyps.

### 3978. W. R. Lake, London. (Für J. Popping, New-York.) „Schweissen von Stahlplatten."

Datirt 4. December 1878.

Ein Gemenge von 1 Pfund calcinirtem Borax, 1 Pfund Eisenfeile und ¼ Pfund Blutlaugensalz wird, mit etwas Wasser befeuchtet, zwischen den zusammenzuschweissenden Platten ausgebreitet; die Platten werden mit Drähten zusammengehalten, in Oefen auf nur beiläufig 850 bis 870° C. (nicht auf Weissgluth) erhitzt und durch Walzen passiren gelassen.

### 4007. J. H. S. Wildsmith, Birmingham. „Künstlicher Dünger."

Datirt 5. December 1878.

Apatit oder sonst ein Mineralphosphat wird in concentrirter Salzsäure gelöst; die klare Lösung wird abgezogen, derselben etwa 30 pCt. Gelatin zugesetzt und sie mit Ammoniak behandelt. Kalkphosphat fällt nieder und reisst die Gelatin mit sich nieder; Chlorammonium bleibt in Lösung und wird als solches durch Decantiren und Filtriren entfernt.

### 3013. H. Kenyon und J. Swindells, Warrington, England. „Synthetische Fabrikation von Ammoniak."

Datirt 5. December 1878. P. P.

Aetzbaryt wird in Retorten erhitzt, und über das glühende Material atmosphärische Luft geleitet, wodurch der Sauerstoff zurückgehalten wird. Den Stickstoff lässt man durch Kalkmilch und nachher, gemengt mit überhitztem Wasserdampf, durch mit glühenden Holzkohlen gefüllte Retorten passiren; das entstandene Ammoniak wird in Wasser oder sonst einem Medium aufgefangen. Sobald der Baryt in einer Retorte mit Sauerstoff gesättigt worden, sperrt man die Luftzufuhr ab (oder dirigirt sie in eine zweite Retorte) und erhitzt bis zum Austreiben des zweiten Sauerstoffs.

[Die Patentinhaber drücken sich so aus, als ob sie durch Erhitzen von Aetzbaryt diesen in seine Elemente zerlegten. D. B.]

### 4070. G. Haseltine, London. (Für P. de Peyster-Ricketts, New-York.) „Wiedergewinnung des Zinns aus Abfällen von verzinntem Eisen."

Datirt 10. December 1878.

Das Material wird in eine durchlöcherte Trommel gebracht und diese nach einander in den folgenden vier Bädern suspendirt:

1) Salzsäure von 20° B.

2) Salzsäure von 20° B., welcher 2 bis 3 pCt. (vom Gewichte der Salzsäure) Salpetersäure von 40° B. und 1 bis 1½ pCt. chlorsaures Kali zugesetzt wird.

3) Wasser.

4) Dünne Lösung von Wasserglaslösung.

### 4075. C. W. Siemens, London. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 11. December 1873.

Die Principien dieses Patentes sind bereits in 3642/1872 (diese Berichte VII, 1088) gegeben worden. Gegenwärtige Specification enthält Details bezüglich der Mischung von Erz und Flussmittel, der vorbereitenden Behandlung des Feuermaterials u. s. w.

### 4099. General Scott, Ealing bei London. „Cement."

Datirt 12. December 1873.

Kalk, der zur Gasreinigung gedient hat, wird mit 15 bis 25 pCt. sandigem Lehm und 5 bis 15 pCt. Kohlenstaub innig vermengt und calcinirt. Der calcinirten Masse setzt man 3 bis 5 pCt. Gyps zu.

### 4103. A. E. Damoiseau, Paris. „Darstellung von Trichlorkohlenstoff."

Datirt 13. December 1873.

Ein Gemenge von 4 Vol. Chlor und 3 Vol. Salzsäureäther wird durch mit Spodium gefüllte, auf 240—300° C. erhitzte Platinröhren geleitet; den sich ergebenden Trichlorkohlenstoff condensirt man in kühl gehaltenen Vorlagen, und die gleichzeitig entstandene Salzsäure und unzersetztes Chloräthyl fängt man in weiten Gefässen auf.

Statt Salzsäureäther mag Chloräthylen genommen werden.

Die Reaction im ersten Falle ist durch $C_2H_5Cl + 10Cl = C_2Cl_6 + 5HCl$ ausdrückbar, im zweiten Falle durch $C_2H_4Cl_2 + 8Cl = C_2Cl_6 + 4HCl$. Der ersten Gleichung zufolge sollte man aus 64½ Gewichtstheilen Chloräthyl 237 Theile Trichlorkohlenstoff erhalten; allein das mittlere Ergebniss ist bloss 180 bis 200 Theile.

### 4135. A. Collet und P. de Lavillasse, Paris. „Calciniren von Seegewächsen."

Datirt 16. December 1873.

Beschreibt einen speciellen Ofen zur raschen Einäscherung von Seetang u. s. w. und giebt Zeichnung desselben.

### 4148. J. Fenton, Colchester, England. „Schiesspulver."

Datirt 17. December 1873.

Gemenge von ½ bis ½ Pfund gelbem Blutlaugensalz, ½ bis ½ Pfund raffinirtem Zucker und 1 Pfund chlorsaurem Kali. Dieses weisse Schiesspulver besitzt unzählige Tugenden und keines der Laster des schwarzen Gemisches.

### 4164. A. R. Arrott, St. Helens bei Liverpool. „Gewinnung von Salzsäure."

Datirt 18. December 1873.

Chlorcalcium wird, unter gleichzeitigem Behandeln mit überhitztem Wasserdampf, auf Rothgluth erhitzt. Die Reaction liefert Salzsäure und Aetzkalk.

### 4166. Collet. de Lavillasse und de Beauregard, Paris. „Behandeln von Seegewächsen."

Datirt 18. December 1873.

Die Materialien werden in dichtschliessenden Cylindern mit destillirtem Wasser auf ungefähr 150° (unter Druck) erhitzt und erst nach dieser Extraction eingeäschert.

### 4204. A. V. Newton, London. (Für F. Jacquemart, Paris. „Darstellung von Aluminium."

Datirt 22. December 1873.

Das Patent handelt eigentlich von der Bereitung eines künstlichen Cryolithes,

der dann weiter zur Gewinnung von Aluminium dient. Der Chyolit wird durch Sättigen von Kieselfluorsäure mit wenig Thonerde und Mengen dieses Produktes mit Kochsalz — im Verhältnisse von 3 Aequivalenten Natrium auf 1 Aequivalent Aluminium — hergestellt.

### 4225. J. Casthelaz, Manchester. „Neue Anilinfärbe."

Datirt 24. December 1873. P. P.

Die Beschreibung ist eine sehr unbestimmte. Anilin wird in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Kalibichromatlösung versetzt und längere Zeit bei einer Temperatur von 100 bis 150° erhalten. Das erhaltene Produkt wird mit Wasser oder Alkohol ausgezogen und so ein kastanienbrauner Farbstoff gewonnen.

### 4290. B. Hunt, London. (Für A. F. C Reynose, Paris.) „Mineral-Nährstoffe."

Datirt 31. December 1873.

| | | |
|---|---|---|
| Kalklactophosphat . . . . . | 15 | Gewichtstheile, |
| Fluorkalium . . . . . | 0.75 | - |
| Ammoniakalisches Eisencitrat . . | 6 | - |
| Citronensaures Mangan . . . . | 1 | - |
| Kali . . . . . | 1 | - |
| Wasser . . . . . | 300 | - |

---

## 231. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Comptes rendus.

(No. 18.)

Scheurer-Kestner. Sur la présence de l'acide sulfurique anhydre dans les produits gazeux de la combustion de la pyrite de fer. p. 1280.

### II. Bulletin de la société chimique de Paris.

(t. XXIII, No. 10.)

Engel, R. Sur les caractères du glycocolle. p. 485.
Scheurer-Kestner. Sur la présence de l'acide sulfurique anhydre dans les produits gazeux de la combustion de la pyrite de fer. p. 487.
Claesson. Sur les acides phényle-sulfacétique et éthyle-sulfacétique. p. 441.
Lindhom. Sur les sels de l'acide tri-métaphosphorique. p. 447.
Louguinine. Correspondance de Saint-Pétersbourg, 8/20 avril 1875. p. 451.

### III. Annales de Chimie et de Physique.

(Ser. V. Tom. IV. Mars 1875.)

Boussingault. Observations critiques sur l'emploi de la teinture ou de la poudre de galac pour apprécier la pureté du Kirschenwasser.
Menier. Mémoire sur la pulvérisation des engrais.
Rosenstiehl. Recherches sur les relations qui existent entre les différentes matières colorantes de la garance et le rôle qu'elles jouent dans la teinture.
Gernez. Recherches sur l'ébullition.
Des Cloizeaux. Note sur la forme crystalline et sur les propriétés optiques de la duraugite.
Croullebois. Mémoire sur les interférences des rayons elliptiques.
Bourgoin, Edm. Action du chlore et du brome sur le perbromure d'acétylène.

(Ser. V. Tom. IV. Avril 1875.)

Des Cloizeaux. Mémoire sur les propriétés optiques birifraigentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques et sur un procédé pour les distinguer immédiatement les uns des autres.

Berthelot. Dissolutions des acides et des alcalis.

Sainte-Claire Deville, H. et Debray, H. Du ruthénium et de ses composés oxygénés.

Schnetzler, J. B. De l'action du borax dans la fermentation et la putrefaction.

Ditte, A. Dosage de l'acide borique.

Risler, Eug. De la durée de l'action des engrais après un mémoire de M. Lawes, de Rothamstedt.

---

## Berichtigungen:

No. 5. Seite 321, Zeile 14 v. u. lies: „Benzylselenocyanat" statt: „Benzylcyanat."
- - 306, - 17 v. u. lies: „78—80°" statt: „70—80°."
No. 9. - 654, - 2 v. u. lies: „Richtigkeit" statt: „Wichtigkeit."
- - 679, - 1 v. o. lies: „Ebstein" statt: „Epstein."

---

Nächste Sitzung: Montag, 14. Juni.

## Sitzung vom 14. Juni 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. med. Gustav Jüdell, Langelaube 1B in Hannover,
Dr. Paul Marquart (Firma: C. F. Leye) in Bochum,
Dr. C. Seippel, Alléestrasse 70 in Barmen,
Dr. E. Kühtze, Apotheker in Gevelsberg, Westfalen.

Der Präsident theilt mit, dass von dem Ehrenmitgliede der Gesellschaft, Hrn. Wöhler in Göttingen, ein reizender Aufsatz eingelaufen sei, in welchem derselbe von einer interessanten Episode seiner Jugend, seinem Aufenthalte in Stockholm und seinen Reisen in Schweden während der Jahre 1823—24, seinen Beziehungen zu Berzelius, seiner Begegnung mit Sir Humphry Davy, mit Oersted, mit den beiden Brongniart, Vater und Sohn, und vielen anderen Naturforschern der damaligen Zeit, ein unvergessliches Bild entworfen habe. Der Aufsatz — ein Auszug aus dem von Wöhler geführten Tagebuch — sei besonders für die chemische Gesellschaft geschrieben und bestimmt, wie der Verf. in dem Begleitschreiben ausdrücklich bemerke, in einer Sitzung, in welcher es an Material fehle, vorgetragen zu werden, nicht aber zum Druck zu gelangen.

Die Gesellschaft beschliesst, obwohl es an Material nicht fehle, die Mittheilung ihres Ehrenmitgliedes vor allen übrigen zur Verlesung zu bringen.

Nach dem Vortrage des Aufsatzes durch den Präsidenten, wird letzterer durch Acclamation mit dem Auftrage betraut, Hrn. Wöhler den Dank der Versammlung auszudrücken und ihn zu bitten, im Interesse der vielen auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, den Abdruck des Aufsatzes in den Berichten freundlichst gestatten zu wollen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

J. H. van't Hoff: *La chimie dans l'espace.* Rotterdam 1875. (Vom Verf.)
D. Mendelejeff: Ueber die Ausdehnbarkeit der Gase. Th. I. St. Petersburg 1875. (In russischer Sprache; vom Verf.)

Gunning: Ueber Saccharimetrie und Zuckerbesteuerung. Deutsche Ausgabe von C. Scheibler. Berlin 1875. (Von Hrn. Scheibler.)
Scheibler: Festschrift zur Feier des 25jährigen Bestehens des Vereins für Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches. Berlin 1875. (Vom Verf.)
Polytechnisches Notizblatt. No. 10 u. 11. (Vom Herausgeber.)
Der Naturforscher. Maiheft. (Von der Verlagsbuchhandlung.)
*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. New Series. Vol. 1.*

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 177, Heft 1.
Archiv der Pharmacie. Maiheft.
Chemisches Centralblatt. No. 21—23.
Deutsche Industriezeitung. No. 21—28.
Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. Bd. XXV. No. 1. (Jan., Febr., März 1875.)
Journal für praktische Chemie. No. 6—8.
Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern. No. 828—873.
Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 4.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 8.
Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen. Nov., Dec.
Landwirthschaftliche Jahrbücher. Bd. IV. Heft 2.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 11.
*Moniteur scientifique Quesneville. Juin.*
*Bulletin de la société industrielle de Rouen. 3ième annee. No. 1 (Janv. à Mars* 1875).
*Archives des sciences phys. et nat. Génève.* No. 209.
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 16.
*Revue scientifique.* No. 48—50. *Table des matières de* 1864 *à* 1874.
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique.* No. 3, 4.
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 7.
*Journal of the Chemical society. May.*
*Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.* Tome XX. No. 1, 2.
*Gazzetta chimica italiana. Fasc.* 4.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 216. Heft 2 u. 3.
*Comptes rendus.* No. 19—22.

# Mittheilungen.

## 232. P. von Rakowski und W. Leppert: Ueber Hydrochinoncarbonsäure.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Eine Mittheilung des Hrn. Hlasiwetz in dem letzten Hefte dieser Berichte veranlasst uns, einige Resultate einer noch nicht beendeten Arbeit schon jetzt mitzutheilen.

Die Vermuthung, dass bei den Dioxybenzoësäuren ähnliche Umlagerungen auftreten können, wie sie Kolbe bei dem Uebergange von Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure beobachtet hat, veranlasste uns, die ersteren in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Wir stellten uns hierbei zuerst die Aufgabe, die Hydrochinoncarbonsäure, von der unter Annahme der 1, 4 Stellung des Hydro-

chinons nur eine existiren kann, sicher darzustellen. Als Ausgangsmaterial wählen wir Bromsalicylsäure[1]), welche bei der Destillation mit Kalk Parabromphenol vom Schmp. 63—64° C. liefert[2]). Aus derselben entsteht beim Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron eine Säure, mit allen Eigenschaften der Oxysalicylsäure, welche bereits von Lautemann[3]) und Liechti[4]) aus Jodsalicylsäure dargestellt wurde, von der aber die Constitution nicht festgestellt war.

Um uns von der Identität der beiden Säuren zu überzeugen, haben wir auch Oxysalicylsäure nach der Methode von Liechti dargestellt und sie in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien mit unserer Säure übereinstimmend gefunden, nur die Löslichkeits-Verhältnisse scheinen uns etwas zu differiren, was vielleicht von einer Beimengung der aus Jodsalicylsäure erhaltenen herrührt. Der Schmelzpunkt liegt bei beiden 196—197°. Zur Darstellung obiger Dioxybenzoesäure ist unbedingt die Bromsalicylsäure das bequemere und billigere Ausgangsmaterial als die Jodsalicylsäure und ferner ist zum Verschmelzen Natriumhydroxyd dem Kaliumhydroxyd vorzuziehen. Beim Erhitzen der Säure aus Bromsalicylsäure über den Schmelzpunkt im Schwefelsäurebad auf 215° sublimirt reines Hydrochinon und konnte kein Brenzkatechin nachgewiesen werden; destillirt man dagegen die Säure auf freiem Feuer aus einer Retorte, so erhält man ein öliges Destillat, welches nach dem Auflösen im Wasser durch essigsaures Blei gefällt wird. Aus dem Bleiniederschlage lässt sich Brenzkatechin isoliren. In dem Filtrat konnte Hydrochinon nachgewiesen werden, und zwar war die Menge des Hydrochinons stets bedeutender, als die des Brenzkatechins. Dasselbe Verhalten zeigte Oxysalicylsäure aus Jodsalicylsäure, während Liechti angiebt, dass er vorzugsweise Brenzkatechin erhalten hat, was wohl der Anwendung einer höheren Temperatur zuzuschreiben ist.

Hierdurch darf die aus Bromsalicylsäure wie Jodsalicylsäure erhaltene Säure wohl als die Hydrochinoncarbonsäure bezeichnet werden, und bei ihrer Bildung tritt demnach nicht wie beim Schmelzen des Parabromphenols mit Kali eine Umlagerung ein. Letzteres, dessen Zugehörigkeit zur Parareihe nicht bezweifelt werden kann, liefert bekanntlich nach Fittig und Mager nicht Hydrochinon, sondern Resorcin.

Wird Hydrochinoncarbonsäure in wässriger Lösung mit schwachen Oxydationsmitteln behandelt, so lässt sich mit Aether eine krystallisirte Säure ausziehen, welche durch Reductionsmittel augen-

---

[1]) Zeitschr. f. Chem 1871, S. 709.
[2]) Diese Ber. VI, S. 170.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 118, S. 372.
[4]) Ann. Chem. Pharm., Suplbd. 7—129.

blicklich entfärbt wird und vermuthlich als Chinoncarbonsäure anzusehen ist.

Wir haben auch die Carbonhydrochinonsäure nach Hesse's Angabe nochmals dargestellt, da dieser Chemiker angiebt, dass beim Erhitzen Hydrochinon entsteht. Wir haben aber in Uebereinstimmung mit Bautemann nur Brenzkatechin erhalten, was nach den Untersuchungen von Fittig und Mecalpine, nach denen Carbohydrochinonsäure mit Protocatechusäure identisch ist, zu erwarten war.

Um jede Verwechslung mit der Dioxybenzoësäure aus Chinasäure zu vermeiden, haben wir auch für die aus Bromsalicylsäure erhaltene den Namen Hydrochinoncarbonsäure gewählt.

Königsberg i./Pr., Universitäts-Laboratorium.

---

## 233. S. Reymann: I. Bestimmung des Orcins in den Färbeflechten des Handels — Roccellaarten u. s. w. — auf maassanalytischem Wege.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Trotz der enormen Bedeutung, welche die Theerfarben in der Technik erlangt haben, hat sich doch die Orseille bisher immer noch einen Platz auf dem Farbenmarkte zu erhalten gewusst; ja es werden sogar in den existirenden Fabriken noch ganz ansehnliche Mengen von Flechten auf Orseille verarbeitet.

Vorausschicken möchte ich, dass die Orseillefabrikanten Proben dieser Flechtenarten, die ja nach der Art und dem Standort, der ihnen von der Natur angewiesen war, einen ausserordentlich verschiedenen Gehalt an Orcin, dem färbenden Princip, zeigen, in kleinen Quantitäten — 50—100 Gramm — erhalten und binnen kurzer Zeit erklären müssen, ob sie diese oder jene Flechte kaufen wollen. Begreiflich kann dem Fabrikanten nicht gleichgiltig sein, ob er einen grossen Posten Flechten reich oder arm an Orcin kauft; da er jedoch keine Methode, das Orcin zu bestimmen, besitzt, welche Kürze mit genügender Genauigkeit verbindet, wie es die Umstände erfordern, so mag es doch oft vorkommen, dass der Käufer die Flechten über ihren Werth bezahlt.

Die in einer mir bekannten grossen Fabrik übliche Methode der annähernden Bestimmung des Orcingehaltes der Flechten gründet sich auf das Verhalten des Orcins gegen Chlorkalk. Eine wässrige Lösung von Orcin giebt selbst bei grosser Verdünnung mit einigen Tropfen einer Chlorkalklösung versetzt eine violette Farbenerscheinung, die je nach dem Gehalt der Lösung an Orcin stärker oder schwächer hervortritt, aber den Nachtheil hat, äusserst unbeständig zu sein. Fast

momentan geht die violette Färbung in Orangeroth über, die Flüssigkeit wird ebenso schnell grünlichgelb, endlich beinahe farblos. Einem wenig Geübten giebt diese Prüfungsmethode nur Veranlassung zu falschen Annahmen, einen Geübten täuscht sie in vielen Fällen.

Es liegt nicht in meiner Absicht, auf das Verhalten des Orcins gegen dieses oder jenes Reagens näher einzugehen, kurz erwähnen möchte ich nur, dass ich das Verhalten des Orcins gegen eine Jodlösung in Jodkalium prüfte. Die Menge des Jods, das von einer Orcinlösung aufgenommen wird, variirt indess ausserordentlich, sie ist von verschiedenen Umständen, Temperatur u. s. w., abhängig.

Die ungewöhnliche Leichtigkeit, mit der Brom von einer Orcinlösung aufgenommen wird, veranlasste mich, genaue Versuche über das Verhalten von Brom zu einer Orcinlösung anzustellen.

Eine verdünnte, wässrige Orcinlösung giebt, mit Bromwasser versetzt, bekanntlich unter Gelbfärbung zuerst Monobromorcin, entstanden nach der Gleichung:

$$C_7 H_8 O_2 + Br_2 = HBr + C_7 H_7 BrO_2,$$

auf weiteren Zusatz von Bromwasser färbt sich der in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag vorübergehend weiss und erscheint endlich wieder gelblich; es wird Tribromorcin gebildet nach der Gleichung:

$$C_7 H_7 BrO_2 + 2Br_2 = 2HBr + C_7 H_5 Br_3 O_2.$$

Die Umwandlung des Orcins in Tribromorcin ist eine glatte und, nach den Ergebnissen der Analyse zu urtheilen, nahezu vollständig; das von Stenhouse erwähnte Harz entsteht ja nur, wenn man auf eine concentrirtere Lösung von Orcin Brom in Substanz einwirken lässt.

Bei meinen Versuchen ging ich von destillirtem, wasserfreien Orcin aus, von dessen Reinheit ich mich durch den Schmelzpunkt überzeugte. Zu einer sehr verdünnten Orcinlösung fügte ich Bromwasser, dessen Gehalt ich, da es seinen Titer ungemein leicht verändert, kurz vor dem Versuche ermittelte, bis der entstandene Niederschlag endlich wieder eine gelbliche Färbung angenommen hatte und bis nach einigem Schütteln in einem Stöpselglase ein Ueberschuss von Brom durch den Geruch wahrzunehmen war, hierauf fügte ich eine Lösung von Jodkalium hinzu und titrirte das durch den Ueberschuss von Brom ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Eine einfache Rechnung zeigt, wie viel Brom zur Bildung von Tribromorcin verwandt wurde, oder wie viel Orcin in der Flüssigkeit enthalten war.

Nachstehend verzeichnete Versuche sind ein Belag für die genügende Genauigkeit der Methode. Die Orcinlösung enthielt 3.2 Grm. im Liter, 10 CC. der Lösung enthielten sonach 0.032 Grm. Orcin.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. Versuch, statt 0.032 gefunden | 0.0315 | = | 98.4 pCt. |
| 2. | 0.03147 | = | 98.34 |

3. Versuch, statt 0.032 gefunden 0.031107 = 97.20 pCt.
4. - - - 0.03144 = 98.37 -
5. - - - 0.031398 = 98.17 -

No. 1 der Versuche ist bei Gegenwart von Erythrit, No. 2 bei Gegenwart von Erythrit und Chlorcalcium, No. 5 bei Gegenwart von Erythrit, Chlorcalcium und etwas färbender Substanz — Zuckercouleur — angestellt.

Die Methode giebt, wie aus den Versuchszahlen ersichtlich, genügend genau übereinstimmende Zahlen, wenn sie auch, was die Schärfe der Zahlen anbetrifft, hinter vielen maassanalytischen Methoden zurücksteht.

Wie ich leider nur an einer mir zur Verfügung stehenden Flechtenart constatiren konnte, gestattet die Methode, in einem Zeitraume von wenigen Stunden den Orcingehalt fast genau übereinstimmend mit der quantitativen Gewichtsanalyse zu ermitteln. Die Methode für die Praxis zu gestalten will ich mir in nächster Zeit angelegen sein lassen, und ich behalte mir, indem ich diese Mittheilung nur als eine vorläufige betrachte, vor, der Gesellschaft seiner Zeit ausführlicher darüber zu berichten.

Chem. Laboratorium der Kaiserl. techn. Schule zu Moskau.

---

## II. Vorkommen von Bromoform im käuflichen Brom, Prüfung des Letzteren auf Ersteres.

Beim Stellen des Titers des Bromwassers fiel einerseits ein eigenthümlicher, an Chloroform erinnernder Geruch auf, der sich stets nach dem Titriren des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron geltend machte, andererseits befremdete der Umstand, dass das gesättigte Bromwasser viel weniger Brom enthielt, als bei der beobachteten Temperatur zu erwarten war. Es waren dieses genügende Gründe, um an der Reinheit des Broms zu zweifeln. In der That ergab eine nähere Untersuchung das Resultat, dass das Brom nicht weniger als 10 pCt. eines fremden von 80 bis 165° siedenden Körpers enthielt, der, wie sich nach sehr häufigem Fractioniren herausstellte, seiner Hauptmenge nach aus Bromoform bestand, dem noch ein bedeutend niedriger siedender Körper beigemengt war. Offenbar ist dies dasselbe Gemenge, wie es Hermann[1]) aus dem bei der ersten Destillation des Broms aus den Mutterlaugen in der ersten Vorlage verdichteten Gemenge isolirte, in welchem er, wie aus der Abhandlung hervorgeht, nicht ohne Schwierigkeiten das Bromoform nachwies. Das von mir isolirte Gemenge lieferte schon nach unge-

[1]) Hermann, Annal. der Chem. u. Pharm. XCV, 211.

fähr dreissigmaligem Fractioniren eine genügende Menge vollkommen reinen Bromoforms.

Das Brom, einen Körper, der von Chemikern, die auf dem Gebiete der organischen Chemie arbeiten, eine sehr häufige Anwendung erfährt, sollte man nie verabsäumen, einer Prüfung auf Bromoform zu unterziehen, zumal die Gegenwart von Bromoform bei vielen Arbeiten sehr hinderlich sein dürfte. Die Prüfung ist in wenigen Minuten zu bewerkstelligen.

Ein zu niedriger Gehalt des gesättigten Bromwassers an Brom, sowie der charakteristische Geruch von Bromoform, der besonders stark hervortritt, wenn man statt des Bromwassers Brom in Substanz mit einer Lösung von Jodkalium zusammenbringt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron entfärbt, sind ein sicherer Beweis der Anwesenheit von Bromoform im Brom.

Chem. Laboratorium der Kaiserl. techn. Schule zu Moskau.

---

## 234. Edmund ter Meer: Ueber Dinitroäthan.

(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versetzt man die gelbgefärbte Mischung von 19 Theilen Monobromnitroäthan, etwas Alkohol und einer concentrirten Lösung von 11 Theilen Kaliumnitrit in Wasser allmählich unter Schütteln mit alkoholischem Kali, so wird die Farbe dunkler, und alsbald scheiden sich unter starkem Erwärmen glänzende, gelbe Krystalle nebst Bromkalium ab. Alkoholisches Kali wird eingetragen bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt und der heftige, zu Thränen reizende Geruch des Monobromnitroaethans verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird mittelst der Luftpumpe abfiltrirt, die Krystalle gut mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die entstehenden, schönen, sehr explosiven, gelben Krystalle sind so leicht vom Bromkalium zu trennen. Sie sind bromfrei; die Analysen ergeben die Formel $C_2H_3N_2O_4K$. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ C(NO_2)BrH \end{array} + KNO_2 + KHO = \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ C(NO_2)_2K \end{array} + KBr + H_2O.$$

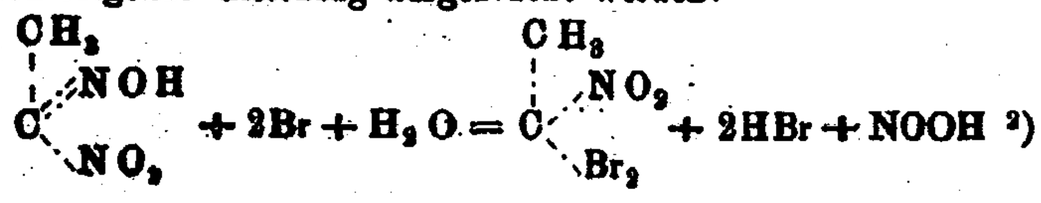
Der enstandene Körper ist Dinitroaethankalium (Analyse IV.)

| | Berechnet. | Gefunden. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| K | 24.68 pCt. | 24.58 pCt. | 24.64 pCt. | 24.72 pCt. | 24.78 pCt. |
| C | 15.19 - | 15.45 - | — - | — - | — - |
| H | 1.90 - | 2.24 - | — - | — - | — - |
| N | 17.72 - | 18.11 - | — - | — - | — - |
| O | 40.51 - | — - | — - | — - | — - |
| | 100.00 pCt. | | | | |

Das Dinitroäthankalium krystallisirt beim raschen Erkalten aus wässriger, heiss concentrirter Lösung in rhombischen oder sechseitigen kleinen Tafeln oder in oft sehr langen Nadeln, beim langsamen Erkalten und beim Verdunsten in 3—4$^{mm}$ langen, starken Prismen. Die Farbe der Krystalle ist goldgelb. Die Verbindung explodirt schon bei leisem Schlag oder beim Berühren mit einem schwach erwärmten Gegenstand sehr heftig, unter Bildung rother Dämpfe und hat grosse Aehnlichkeit mit dem pikrinsauren Kali. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich mit intensiv gelber Farbe. In Alkohol ebenfalls ziemlich schwer löslich, ist sie in Aether unlöslich. Verdünnte Säuren scheiden aus wässriger Lösung das Dinitroäthan als schweres, geruch- und farbloses, in Wasser etwas lösliches Oel ab, welches mit Wasserdämpfen flüchtig und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Vermischt man dasselbe mit dem 8—10fachen Volumen Alkohol, so scheidet sich bei Zusatz von alkoholischem Kali das Kalisalz sofort wieder unter Erwärmen als schön citronengelber, krystallinischer Niederschlag ab.

Zum Dinitroäthan gelangte ich gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Aethylnitrolsäure.

Behandelt man nämlich Aethylnitrolsäure in wässriger Lösung mit Brom und fügt Kalilauge hinzu, so scheidet sich eine reichliche Menge von Dibromnitroäthan ab, welches zwar noch nicht rein erhalten werden konnte, da es von einem gleichzeitig gebildeten, bei der Destillation sich zersetzenden Nebenprodukt nicht getrennt worden ist, welches indessen durch seine äusseren Eigenschaften und die Ueberführung in Aethylnitrolsäure mittelst Hydroxylamin nach der von V. Meyer und J. Locher[1]) angegebenen Methode als solches charakterisirt wurde. Die Bildungsweise des Dibromnitroäthans kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



[2])

[1]) Diese Ber. VII, 1189.

[2]) Die Reaction erfordert statt der angegebenen 2 Mol. 3 Mol. Brom, von denen eines zur Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure verwandt werden muss.

Bei der Behandlung dieses noch unreinen Dibromnitroäthans mit alkoholischem Kali erhielt ich eine gewisse Menge von Dinitroäthankalium (Analyse I.) Ich fand bald, dass dasselbe auch aus reinem Dibromnitroäthan mit alkoholischem Kali entsteht. Offenbar muss hier ein Theil des Dibromids unter Abspaltung von Kaliumnitrit, zersetzt werden, welches dann einem andern Theil in Dinitroäthankalium umwandelt. Ich überzeugte mich auch leicht, dass aus Dibromnitroäthan, alkoholischem Kali und salpetrigsaurem Kali grössere Mengen von Dinitroäthankalium gebildet werden.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}Br_2 \end{array} N O_2 + 2KHO + KNO_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}(NO_2)_2 \\ | \\ K \end{array} + 2KBr + H_2O + O$$

Da bei dieser Reaction Sauerstoff auftreten muss (welcher zur Oxydation des vorhandenen Alkohols oder Kaliumnitrits verwandt wird), so wandte ich, um dies zu vermeiden, schliesslich Monobromnitroäthan an, welches sich, wie oben beschrieben, mit Kali und Kaliumnitrit glatt in Dinitroäthankalium umwandelt.

Ich werde das Dinitroäthan einer eingehenden Untersuchung unterwerfen und hoffe zu einem Pseudonitrol und zum Trinitroäthan zu gelangen. Analoge Versuche werde ich in anderen Reihen der Fettkörper anstellen.

Zürich, Juni 1875. Laboratorium von Prof. V. Meyer.

---

## 235. Eduard Donath: Ueber den invertirenden Bestandtheil der Hefe.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Absicht einige streitige Fragen bezüglich der Chemie der Hefe zu studiren, wollte ich zunächst auf Anregung des Hrn. Prof. Zulkowsky den charakteristischen, Rohrzucker invertirenden Bestandtheil derselben, über den wir bereits wichtige Angaben von Liebig[1]) und von Hoppe-Seyler[2]) besitzen, einer eingehenden Untersuchung unterziehen. Da diese Substanz von vornherein zu den ungeformten Fermenten zu rechnen war, so suchte ich dieselbe nach der von Wittich[3]) angegebenen und von Hüfner[4]) vielfach ausge-

---

[1]) Liebig: Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft. Sitz. B. der K. Bay. Akad. 1869 und Jour. f. pr. Ch. Bd. 109, S. 35.

[2]) Diese Berichte IV, (Bericht über die Naturforscherversammlung in Rostock).

[3]) Pflügers Archiv. Bd. 2, S. 193—199.

[4]) Hüfner, Untersuchungen über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen J. f. pr. Ch. 1872, S. 372.

führten und ausführlich beschriebenen Glycerinextractionsmethode aus der Hefe darzustellen, die ich in Form von nicht abgewässerter Biersamenhefe anwendete. Allein ich machte bald die Erfahrung, dass diese Methode speciell bei der Hefe mit grossen technischen Schwierigkeiten verknüpft ist. Die schleimigschlüpfrige Masse liess sich fast gar nicht coliren und auspressen oder filtriren, die glycerinigen Auszüge zeigten unter dem Mikroskrope stets eine grosse Anzahl von Hefezellen. Frische Fabrikspresshefe gab ebenfalls keine besseren Resultate.

Ich wendete hierauf das Verfahren an, welches in neuester Zeit von HHrn. K. Zulkowsky und E. König[1]) zur Isolirung einiger ungeformter Elemente angewendet wurde, und welches in der That viel bessere Resultate gab. Zu diesem Ende wurde die Hefe mit absolutem Alkohol fast erschöpft, abgepresst und bei gelinder Temperatur möglichst vollständig getrocknet. Es resultirte hierbei eine spröde Masse, welche in feinstzerriebenem Zustande mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt wurde. Die Laugen wurden nöthigenfalls durch doppelte Filter filtrirt, bis sie sich unter dem Mikroskope frei von Hefezellen erwiesen. Aus den trotz mehrfacher Filtration nicht klaren und sehr stark opalisirenden Filtraten wurde durch entsprechende Ausschüttelung mit Aether (in Schüttelflaschen, zugleich als Scheidetrichter dienend) eine froschlaichartige Masse abgeschieden, die sich in der Aetherschichte ablagerte. Die ätherhaltige Gallerte wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser gewaschen und sodann in absoluten Alkohol getropft, wobei sich weisse Flocken ausschieden, die abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurden. War die durch Aetherausschüttelung erhaltene Gallerte rein weiss, so war das schliesslich durch Trocknen unter der Luftpumpe erhaltene Präparat pulverig und weiss, sonst aber ganz hornartig und dunkel gefärbt.

Die auf diese Art erhaltene Substanz zeigt die von den HHrn. K. Zülkowsky und E. König[2]) auch für andere unorganisirten Fermente gefundenen Eigenschaften. In Wasser ist sie allem Anschein nach unlöslich und nur in sehr hohem Grade aufquellbar, welcher Zustand höchster Aufquellung freilich einer Lösung sehr gleich kömmt.

Die Filtration solcher Flüssigkeiten geht anfangs gut von statten hört aber nach kurzer Zeit fast vollständig auf, da die Filterporen durch die aufgequellte Substanz verlegt werden.

Ein sehr geringes Quantum dieser Substanz genügt, um in einer

---

[1]) Sitzungsber. der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Bd. LXXI. März 1875: Ueber den Charakter einiger ungeformter Fermente, von K. Zulkowsky und E. König.

[2]) A. a. O.

Lösung von Rohrzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 10–15 Minuten die Inversion desselben zu bewerkstelligen.

Gekochte Stärke wird durch dieselbe bei keiner Temperatur irgend wie verändert, ebenso erleidet Dextrin unter keinen Umständen irgend eine Umsetzung.[1]) Die Substanz giebt zwar deutlich die Millon-sche Reaction der Eiweissstoffe nicht aber die jüngst von A. Adamkiewicz[2]) für letztere, die Peptone und selbst einige ungeformte Fermente gefundene Reaction der eisessigsauren Lösung mit concentrirter Schwefelsäure. Ausserdem ergaben schon die vorläufigen Resultate der Elementaranalyse des reinsten Präparates (soweit ich selbe mit der geringen, mir zu gebote stehenden Substanzenmenge bis jetzt ausführen konnte, dass diese Substanz durchaus nicht als ein Eiweisskörper anzusehen ist.

| C. | H. | N. | |
|---|---|---|---|
| a) 40.48 pCt. | a) 6.88 pCt. | nach Dumas | 9.47 pCt. |
| b) 40.53 - | b) 6.38 - | nach Will-Varrentrapp | 9.36 - |

Ich möchte mir erlauben, nur der späteren kürzeren Bezeichnung halber für dieses Ferment die Benennung Invertin vorzuschlagen, und bezweckte durch diese vorläufige Mittheilung (veranlasst durch einen raschen Wechsel meines Aufenthaltes) hauptsächlich, mir weitere Untersuchungen über die mineralischen Bestandtheile, die sonstigen Eigenschaften dieses Fermentes, sowie Spaltungen durch gewisse Agentien und seine Beziehungen zum Gährungsakt selbst vorzubehalten.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

---

## 236. C. Forst und Th. Zincke: Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoïnreihe.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### Zweite Mittheilung: Ueber die Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$.

In unserer ersten Mittheilung[3]) haben wir verschiedene Versuche erwähnt, welche die Darstellung dieser Alkohole betreffen und aus denen wir den Schluss gezogen haben, dass zur Zeit nur zwei derartige Verbindungen: Hydro- und Isohydrobenzoïn bekannt sind. Als Fortsetzung dieser Versuche haben wir jetzt die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzil und die von oxalsaurem Silber auf Stilben-

---

[1]) Ob Milchzucker eine Veränderung erfährt, konnte ich noch nicht mit Gewissheit constatiren.

[2]) Diese Berichte VIII, S. 161

[3]) Diese Berichte VII, 1708.

bromid untersucht. Die erstere Reaction wurde bei Gegenwart von Wasser vorgenommen; sie ergab, wie nicht anders erwartet werden konnte, nur Bildung von Hydrobenzoïn; Isohydrobenzoïn war nicht nachweisbar[1]) Die zweite Reaction ist bereits von Limpricht und Schwanert studirt worden; sie schien uns einer Wiederholung werth, weil die genannten Chemiker nur Hydrobenzoïn und zwar, wie ihre Angaben beweisen, in reinem Zustande erhalten haben. Das oxalsaure Silber würde demnach in seiner Wirkung von dem essigsauren und benzoësauren Silber abweichen und sich mehr dem essigsauren Kali an die Seite stellen, in welchem Falle man aber die Bildung einer entsprechenden Quantität von Stilben erwarten durfte.

Wir haben die Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Stilbenbromid bei Gegenwart von Xylol vor sich gehen lassen, die entstandenen braunen, harzigen Produkte aber nicht direct verseift, sondern einer sorgfältigen, fractionirten Fällung (Versetzen der ätherischen Lösung mit Alkohol) unterworfen; wir erhielten so eine Anzahl von Fällungen, welche braune, harzige Körper darstellten und alle bromhaltig waren; beim Verseifen mit alkoholischem Ammoniak und mit alkoholischem Kali lieferten sie reichliche Mengen von Hydrobenzoïn, aber kein Isohydrobenzoïn. Die von diesen Fällungen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt neben öligen, ebenfalls nur Hydrobenzoïn liefernde Verbindungen, eine grössere Menge von Stilben und ausserdem einen bromhaltigen Körper, welcher in Aether leicht löslich war und aus heissem Alkohol in gelblichen Krystallkrusten erhalten werden konnte. Derselbe war nicht in einen reinen Zustand zu bringen; beim Verseifen lieferte er viel Hydrobenzoïn und wenig Isohydrobenzoïn.

Die Menge des letzteren ist sehr gering und kommt gar nicht in Betracht, so dass in der That das oxalsaure Silber ähnlich dem essigsauren Kali neben einem Alkohol nur Stilben bildet, wodurch natürlich von Neuem die Frage angeregt wird: „Ist das Stilbenbromid ein einheitlicher Körper oder nicht, und wenn dieses letztere der Fall, leitet es sich dann von einem oder von zwei in ihrer Structur verschiedenen Stilbenen ab?“

Dass die Existenz von zwei Stilbenen nicht wahrscheinlich ist, haben wir schon früher hervorgehoben, und auch unsere neueren Versuche führen zu demselben Resultat. Das auf obige Weise neben Hydrobenzoïn gewonnene Stilben giebt ein Bromid, welches mit benzoësaurem Silber sowohl Iso- wie Hydrobenzoïnverbindungen lie-

---

[1]) Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoïn und auf Benzil entsteht in sehr geringer Menge ein in feinen, langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im Aeussern dem Isohydrobenzoïn gleicht, aber bedeutend niedriger schmilzt; wahrscheinlich ist derselbe identisch mit Toluylenhydrat.

fert; dasselbe verhält sich also genau so, wie das ursprüngliche Stilben, oder wie das durch essigsaures Kali regenerirte.

Bei weitem weniger sicher ist unser Standpunkt in Betreff der zweiten Frage: „Ob sich von einem einzigen Stilben zwei Bromide ableiten können?"

Bei der jetzigen Auffassung dieses Kohlenwasserstoffes kann dieselbe, streng genommen, gar nicht gestellt werden. Geschieht dieses dennoch, so dürfte ihre Beantwortung bei den schlecht charakterisirten Bromverbindungen des Stilbens nur schwierig durchzuführen sein, weshalb wir das Studium der entsprechenden Chlorverbindungen in Angriff genommen haben. Obgleich dasselbe noch keineswegs abgeschlossen ist, so glauben wir doch schon jetzt mittheilen zu sollen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes Stilben in reichlicher Menge zwei Chloride: $C_{14}H_{12}Cl_2$ entstehen, welche beide das Chlor in den Seitenketten enthalten. Das eine ist das schon länger bekannte, bei 190° schmelzende; beim Behandeln mit Silberacetat lieferte es nur Isohydrobenzoïnacétat. Das zweite schmilzt bei 92—93° und reagirt ebenfalls leicht mit Silberacetat. Dieses Resultat würde obige Frage bejahen, es wird aber einigermaassen dadurch getrübt, dass bei Anwendung einer Schwefelkohlenstofflösung das zweite Chlorid nicht zu entstehen scheint; dafür tritt ein anderes, bei 69—70° schmelzendes auf, welches das Chlor gleichfalls mit Leichtigkeit austauscht. Hoffentlich werden wir in kurzer Zeit über diese Chloride eingehender berichten können.

Merkwürdigerweise zeigt das durch oxalsaures Silber aus Stilbenbromid regenerirte Stilben in seinen äusseren Formen Abweichungen von dem gewöhnlichen; es besitzt eine ausgezeichnete Fluorescenz, welche auch nach dem Destilliren und wiederholten Umkrystallisiren bleibt; aus heissem Alkohohl krystallisirt es in langen Spiessen, aus Aether in grösseren Krystallen, welche den Stilbenkrystallen nicht ähnlich sehen und sich durch glänzende, stark gekrümmte Flächen auszeichnen [1]).

## Verhalten von Hydro- und Isohydrobenzoïn bei der Oxydation. Structurformeln derselben.

Die Bildungsweisen der beiden isomeren Alkohole genügen natürlich nicht, um ihre Constitution festzustellen, namentlich ist die gleichzeitige Bildung beider aus dem Stilbenbromid wenig geeignet, einen sicheren Anhaltspunkt zu gewähren. Am nächsten liegen wohl die Formeln $C_6H_5 - CH.OH - CH.OH - C_6H_5$ und

$$C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4.CH_2OH,$$

[1]) Diese Beobachtung hat mich veranlasst, die hier in Frage kommenden Körper in messbaren Krystallen herzustellen, deren krystallographische und optische Untersuchung Hr. Bodewig in Strassburg übernommen hat. Die Messungen sollen auf möglichst viele Körper der Reihe ausgedehnt werden. Th. Z.

welche sich leicht ergeben, wenn die Bildung der Alkohole aus Bittermandelöl ins Auge gefasst wird[1]); man würde dann die erstere dem Hydrobenzoïn, der Beziehungen zu Benzoïn und Benzil wegen, geben müssen, während die zweite dem Isohydrobenzoïn zukommen würde; legt man dagegen das Stilben zu Grunde, so gelangt man in glatter Weise nur zu der ersten Formel, welche für beide Alkohole gleichberechtigt ist, während eine dritte nur durch Atomverschiebungen erklärbare Formel

$$(C_6H_5)_2 = C(OH) - CH_2OH$$

vorläufig wenig annehmbar erscheinen dürfte.

Bis zu einem gewissen Grade musste ein Oxydationsversuch mit Chromsäuremischung über den Werth dieser Formeln entscheiden. Eine Verbindung $C_6H_5 - CH.OH - CH.OH - C_6H_5$ konnte als Endprodukt der Oxydation nur Benzoësäure und als Zwischenprodukt vielleicht Bittermandelöl oder einen Körper $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$ (Benzil?) liefern. Alkohole von der Formel:

$$C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CH_2OH$$

mussten in eine Benzoylbenzoësäure übergehen, während ein Körper, wie ihn die dritte Formel darstellt, zu Benzophenon und Kohlensäure zerfallen musste.

Der Versuch hat nun ergeben, dass beide Alkohole sich völlig gleich verhalten; beide liefern bei der Oxydation als Endprodukt Benzoësäure, als Zwischenprodukt Bittermandelöl. Die Umwandlung in letzteres muss quantitativ verlaufen, denn ohne grosse Vorsicht erhielten wir 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute; es werden also gleichsam die beiden Atome H, welche mit 2 Molekülen Bittermandelöl zu 1 Molekül der Alkohole zusammentreten, wieder fortgenommen und jene beiden Moleküle regenerirt.

Selbstverständlich sind nach diesen Erfahrungen die Formeln

$$C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CH_2OH \quad \text{und}$$
$$(C_6H_5)_2 = C(OH) - CH_2OH$$

nicht mehr zulässig; es bleibt nur die Formel

$$C_6H_5 - CH.OH - CH.OH - C_6H_5,$$

die sich auch ohne Weiteres aus der jetzt gültigen Formel des Stilbenbromids ergiebt. Diese Formel lässt aber keine Isomerie im gewöhnlichen Sinne zu; man ist gezwungen, an sogen. physikalische oder geometrische Isomerie zu denken und zwischen Hydro- und Isohydrobenzoïn ähnliche Verhältnisse anzunehmen, wie sie augenblicklich zwischen den beiden Aethylidenmilchsäuren angenommen werden. Obgleich wir ausser der Oxydation zu Bittermandelöl auch andere

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 168, 80.

Beobachtungen[1]) gemacht haben, welche eine derartige Erklärung der Isomerie zulassen, so können wir uns doch nicht entschliessen, dieselbe schon jetzt als definitiv gelten zu lassen; wir sind vielmehr der Ansicht, dass man mit der Anwendung des an und für sich klaren und leicht verständlichen Begriffes der physikalischen Isomerie nicht all zu voreilig sein darf, da gewiss Fälle vorkommen können, wo eine derartige Erklärung scheinbar befriedigt, und so ein eingehendes und unbefangenes Studium der Isomerieverhältnisse verhindert, welches zu neuen und interessanten Beobachtungen hätte führen können.

Wir halten es desshalb für angezeigt, noch andere weniger nahe liegende Formeln mit in den Kreis der Betrachtungen und Experimente zu ziehen. Da die Kohlenstoffkette $C_6 \cdots C \cdots C - C_6$ als gegeben angesehen werden muss, so bleibt nur noch die Formel:

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C(OH)_2 \cdots C_6H_5$$

für einen der beiden Alkohole (für Isohydrobenzoïn?) übrig. Mit dieser Formel steht das Verhalten bei der Oxydation, sowie der Uebergang in dasselbe Bromid, Chlorid und in Tolan nicht im Widerspruch und auch die Bildungsweise beider Alkohole aus Bittermandelöl und aus Stilben lässt sich mit ihr in Einklang bringen. Vom Bittermandelöl ausgehend gelangt man zum Ziele, wenn man annimmt, dass zunächst die Verbindungen $C_6H_5CH_2OH$ und $C_6H_5CH(OH)_2$ also Benzylalkohol — Benzylidenglycol oder Bittermandelölhydrat — entstehen, aus welchen dann durch einfachen Wasseraustritt, der hier verschieden verlaufen kann, die beiden Alkohole sich bilden.

Beim Stilben muss, wenn von einer Atomverschiebung während der Bildung der Alkohole abgesehen wird, die Annahme gemacht werden, dass 2 Stilbenbromide existiren; ein Umstand, auf dessen Möglichkeit wir schon oben hingewiesen haben. Die Bildung dieser beiden Bromide kann dadurch erfolgen, dass zuerst Addition von Brom stattfindet, wodurch $C_6H_5 \cdots CHBr \cdots CHBr \cdots C_6H_5$ entsteht, dieses kann HBr verlieren und in umgekehrter Weise sofort wieder addiren und so die Bildung von $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CBr_2 \cdots C_6H_5$ veranlassen. Man kann aber auch die Hypothese machen, dass im festen Stilben, veranlasst durch Atombewegungen, neben den Molekülen $C_6H_5 \cdots CH \equiv CH \cdots C_6H_5$ in variabler Menge andere Moleküle $C_6H_5 \cdots CH_5 \cdots \ddot{C} \cdots C_6H_5$ vorkommen, ohne dass dadurch

[1]) Einen Uebergang des einen Alkohols in den andern durch Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln haben wir bis jetzt nicht beobachten können; wir haben aber beim Erhitzen von Isohydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid beträchtliche Mengen von Hydrobibenzoat erhalten, dessen Bildung durch ein Zwischenprodukt $\begin{matrix} C_6H_5 \cdots CH \\ | \\ C_6H_5 \cdots CH \end{matrix} \rangle O$, entsprechend dem Lactid veranlasst sein könnte. Auch der Uebergang beider Alkohole in dasselbe Bromid und Chlorid, sowie in Tolan kann als Beweis für physikalische Isomerie verwerthet werden.

eine Aenderung der Eigenschaften bedingt wird. Durch Addition von Brom müssen dann natürlich die erwähnten beiden Bromide entstehen und in dem gewöhnlichen Stilbenbromid enthalten sein. Wir geben diese Hypothesen natürlich mit grossem Vorbehalt; wir müssen, ehe wir weiter nach dieser Richtung vorgehen können, das Resultat unserer Versuche mit den Stilbenchloriden abwarten, die für die hier in Betracht kommenden Fragen von Wichtigkeit sein dürften.

Das Verhalten der beiden Alkohole gegen Salpetersäure scheint uns ebenfalls zur Entscheidung ihrer Structur von Bedeutung zu sein; das Hydrobenzoïn geht durch Salpetersäure bekanntlich glatt in Benzoïn und Benzil über. Das Isohydrobenzoïn liefert unter denselben Bedingungen nach Fittig und Ammann harzige Produkte; der harzige Zustand derselben ist aber vorübergehender Natur, man kann ohne grosse Schwierigkeit zwei gut krystallisirende Körper erhalten mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind [1]). Entsprechen dieselben in Zusammensetzung und Verhalten dem Benzoïn und Benzil, so dürfte darin ein schwer wiegendes Argument für die physikalische Isomerie der Alkohole liegen.

## 237. Th. Zöller und E. A. Grete: Ueber xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Dumas hat jüngsthin der Pariser Akademie die Mittheilung gemacht, dass das Kaliumsulfocarbonat dem Boden einverleibt Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entwickelt. Nach allen früheren Versuchen ist aber der Schwefelkohlenstoff das einzig wirksame Mittel gegen die Phylloxera. Die in den französischen Versuchen beobachtete grosse Wirksamkeit des Kaliumsulfocarbonates, gegenüber dem fertigen Schwefelkohlenstoff ist natürlich und auf die leichte Verbreitbarkeit dieses so löslichen Salzes im Boden zurückzuführen, da hierdurch um alle Bodentheilchen eine Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff sich lagert.

Dem gleichzeitig auftretenden Schwefelwasserstoff misst Dumas keine schädliche Wirkung für die Weinstöcke bei, obgleich zahlreiche Versuche ergaben, dass dieses Gas häufig genug geradezu tödlich auf die Pflanzenwurzeln wirkt. Wahrscheinlich liegt der Grund, weshalb Dumas eine schädliche Beeinflussung nicht beobachtete darin dass

[1]) Fittig hat später nach brieflichen Mittheilungen das Krystallisiren der harzigen Produkte ebenfalls beobachtet.

der Sauerstoff des Bodens den Schwefelwasserstoff ziemlich rasch zerstört.

Versuche, welche im chem. Laboratorium der K. K. Hochschule für Bodencultur in Wien von uns unternommen wurden, bestätigen das von Dumas ausgegebene Verhalten des Kaliumsulfocarbonats, allein sie führen auch zur Kenntniss einer anderen Verbindung, welche im Boden gleichfalls den phylloxeratödtenden Schwefelkohlenstoff ohne den für die Pflanze giftigen Schwefelwasserstoff entwickelt.

Während ausserdem das Kaliumsulfocarbonat schwierig darstellbar ist und in Folge dessen sein Preis sich sehr hoch stellt, ist die von uns in Anwendung gebrachte Verbindung mit Leichtigkeit vollkommen rein und sehr billig zu erhalten. Die fragliche Verbindung ist das xanthogensaure Kalium.

Kommt dieses Salz in wässriger Lösung mit dem Boden in Berührung, so tritt nach einiger Zeit reiner Sewefelkohlenstoff auf. Rascher und intensiver geschieht dies, wenn das Salz, mit Boden gemischt und dann Superphosphat zugefügt wird. Die nach der Befeuchtung beginnende Schwefelkohlenstoffentwickelung dauert je nach der Menge des Salzes tagelang. Am zweckmässigstens ist es daher, das Salz in Verbindung mit Superphosphat anzuwenden, und zwar kann die Mischung von xanthogensaurem Kalium, Erde und Superphosphat im trocknen Zustande ausgestreut oder viel besser untergebracht werden.

Die atmosphärischen Niederschläge bewirken sodann die Umsetzung, wobei gleichzeitig die Weinstöcke zu ihrer Kräftigung eine Kali- und Phosphorsäurequelle im Boden finden.

Wien, den 24. Mai 1874.

---

## 238. Hans Jahn: Ueber einige Derivate des secundären Octylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLVIII.)

Der Alkohol, welcher der Ausgangspunkt für nachstehende kleine Untersuchung war, wurde nach der Vorschrift von Moschnin [1]) durch Verseifen von Ricinusöl mit Alkali dargestellt. Er siedete constant bei 176°.

Das aus diesem Alkohol durch Einwirkung von Jod und Phosphor erhaltene Jodid wurde zunächst durch Digeriren mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak in das Amin übergeführt. Es bleibt dabei immer eine in Wasser unlösliche Schicht zurück, welche

---

[1]) Liebig's Annalen LXXXVI, 11.

die Entdecker des Amins, Cahours [1]) und Squire [2]), für Di- und Trioctylamin hielten. Diese Schicht besteht jedoch zum grössten Theil aus Octylen, welches an seinem Siedepunkt (120°) sowie durch die direkte Verbindung mit Brom zu dem Körper:

$$C_8 H_{16} Br_2$$

erkannt wurde.

Das Amin führte ich nach Hofmanns Methode in das Senföl über.

Das Octylsenföl ist eine farblos durchsichtige Flüssigkeit, welche bei 234° unzersetzt siedet, und sowohl in Geruch wie in Geschmack viel milder ist, als die Senföle der niederen Reihen. Seine Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_8 H_{17} \\ CS \end{matrix} \Big\rangle N$$

wurde durch folgende analytische Zahlen erwiesen.

| | | Berechnet. | Gefunden. I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 63.15 | 63.19 | — |
| $H_{17}$ | 17 | 9.94 | 10.0 | |
| N | 14 | 8.19 | — | — |
| S | 32 | 18.81 | — | 18.69 |
| | 171. | | | |

Lässt man das Senföl längere Zeit mit Ammoniak stehen, so bildet sich das Octylthiosinnamin. Es ist das ein in Alkohol und Aether löslicher, in Wasser fast unlöslicher Körper, der in farblosen Blättchen krystallisirt. Er schmilzt bei 112.5.

Seine Zusammensetzung:

$$CS \begin{cases} NH C_8 H_{17} \\ NH_2 \end{cases}$$

wurde durch eine Verbrennung, welche das erwartete Resultat bestätigte, erwiesen.

Ich fand:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 57.44 | 57.26 |
| $H_{20}$ | 20 | 10.64 | 10.90. |
| $N_2$ | 28 | — | — |
| S | 32 | — | — |
| | 188. | | |

Lässt man das Senföl mit Anilin stehen, so erstarrt nach einiger Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher durch Umkrystallisiren

[1]) Compt. rend. XXXIX, 254.
[2]) Liebig's Annalen XCI, 400

aus verdünntem Alkohol zu reinigen ist. Man erhält alsdann ein Haufwerk fein verfilzter Nadeln, welche bei 52—53° schmelzen.

Ohne Frage hat man es mit dem Octylphenylsulfoharnstoff:

$$CS\begin{cases} NH\,C_8\,H_{17} \\ NH\,C_6\,H_5 \end{cases}$$

zu thun.

Um die Senfölconstitution des von mir dargestellten Körpers ins Klare zu setzen, behandelte ich denselben mit Schwefelsäure.

Ich erhielt reines Monoctylamin, welches nach sorgfältigem Entwässern über Alkali und metallischem Natrium constant bei 165° siedete, also übereinstimmend mit den Angaben von Squire, während Cahours den Siedepunkt zu hoch fand (174°).

Das Octylamin giebt ein aus heissem Wasser in schönen, goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches einen Platingehalt von

29.39 pCt. Pt

ergab, während die Formel: $2\left[\begin{matrix} C_8\,H_{17} \\ H_2 \end{matrix}\!\!>\!N\text{---}H\,Cl\right] Pt\,Cl_4$

29.44 pCt. Pt

verlangt.

Zum Vergleich mit dem Senföl wurde endlich der isomere Sulfocyansäureäther dargestellt. Zu dem Ende wurde eine gesättigte alkoholische Lösung von Rhodankalium mit Octyljodid am Rückflusskühler digerirt, bis sich kein Jodkalium mehr ausschied. Dieser Punkt war nach zweistündiger Digestion erreicht, der Aether wurde mit Wasser ausgefällt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 142° unzersetzt siedet, und deren Geruch an den des Coniin erinnert.

Das erwartete Resultat wurde durch die ausgeführten Analysen bestätigt.

Ich fand:

| | | Berechnet. | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_9$ | 108 | 63.15 | 62.74 | — |
| $H_{17}$ | 17 | 9.94 | 10.20 | — |
| N | 14 | 8.19 | — | 8.61 |
| S | 32 | 18.81 | — | — |
| | 171. | | | |

## 239. H. Hübner: Bemerkung zu der Bemerkung von L. Pfaundler.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Pfaundler sagt in Beziehung auf die Abhandlung von Wiesinger und mir (diese Berichte VIII, 653), die dort behandelte Frage sei bereits vollständig entschieden und erklärt.

Es bleibt dann auffällig, warum der grösste Theil der Chemiker auf diese wichtigen Verhältnisse bei Untersuchungen und in Lehrbüchern verhältnissmässig so wenig Rücksicht nimmt; wenn auch zugegeben werden muss, dass die meisten Chemiker sich bisher hauptsächlich theils mit der Darstellung von Grundstoffen, besonders aber mit der Bildung neuer Verbindungen und der Untersuchung ihrer Beziehungen zu einander beschäftigten.

Es werden aber auch so viele Austreibungen und Ausschüttelungen von Säuren u. s. w. vorgenommen und beschrieben, dass es erstaunlich sein würde, warum man meist über die Mengenverhältnisse, in welchen diese Umsetzungen auftreten, schweigt, wenn man sie sicher angeben könnte.

Der Grund für das Verhalten liegt wohl darin, dass ein grosser Theil der Chemiker meint, die bereits vorliegenden Versuche über die von uns berührten Fragen wären zu vieldeutig und oft zu ungenau[1]), um als Grundlagen für eine feste Anschauung oder gar um zur Feststellung der Zersetzungsverhältnisse dienen zu können.

Der Unterschied in der Meinung von Pfaundler einerseits und und von Wiesinger und mir andererseits liegt ebenfalls in diesem Umstande; uns erscheinen die betreffenden, vorliegenden Versuche nicht für ausreichend, um eine bindende Schlussfolgerung aus denselben abzuleiten. Wir streben daher nicht nach einer Ansicht, die eine grosse Zahl von Versuchen unter einem Gesichtspunkte zusammenfasst, sondern wir werden erst zufrieden sein, wenn es uns gelingen sollte, einige Beobachtungen den vorhandenen hinzufügen zu können, die eine sichere Beurtheilung der betreffenden Frage abgeben.

Die Ausführung solcher Versuche ist aber mühsam und sehr zeitraubend, wir konnten daher gestützt auf solche Versuche noch keine Prüfung der umfassenden Betrachtungen von Pfaundler vornehmen, dürften uns daher weder für noch gegen dieselben erklären.

Wir haben nur, um unsere Ansicht klar zu machen, die bekanntesten Anschauungen über den in Untersuchung genommenen Fall angeführt, hatten aber keine Veranlassung weiter zu gehen in der Geschichte der Anschauungen über diese und eine lange Reihe verwandter Fragen.

---

[1]) Siehe auch: Lothar Meyer, Moderne Theorien, Einleitung.

## 240. H. Hübner: Zur Geschichte der isomeren Benzolverbindungen.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Bemerkung von Ladenburg (diese Berichte VIII, 677) zu der Untersuchung über Nitranilide und deren Verhalten gegen Wasserstoff von Rudolph und mir (d. Ber. VIII, 472) veranlasst mich zu folgender Erklärung:

Ladenburg scheint zu glauben, ich hielte die Einordnung der isomeren Verbindungen in Reihen durch geeignete Ueberführung in einander nicht für durchführbar.

Eine solche Ansicht ist mir aber gar nicht in den Sinn gekommen; ich sage ausdrücklich: „die Glieder dieser Reihe können durch gewisse geeignete Umwandlungen in einander übergeführt werden.“ Allerdings besitzen wir nur sehr wenige hierzu geeignete Umsetzungen, besonders wenn man, wie geschehen ist, freilich meiner Ansicht nach bisher ohne Grund [1]), die wichtigen Umwandlungen durch die Griess'schen Diazoverbindungen für ungeeignet zu diesem Zwecke erklärt. Man sollte daher kein Mittel verwerfen, das dazu beitragen kann, die Zusammengehörigkeit der Glieder dieser Reihen auch ohne Ueberführung in einander festzustellen.

Mir war es aber mit meinem Vorschlage darum zu thun, das Gemeinsame in der Natur der Verbindungen jeder der drei fraglichen Reihen hervorzuheben, da solche Eigenschaften zur Aufdeckung der näheren Beziehungen der Bestandtheile im Molekül der Verbindungen führen können.

Die angeführten Bildungsweisen und Kennzeichen scheinen mir, so weit ich sie für sicher hingestellt habe, auch nicht willkürlich zu sein.

Endlich möchte ich bemerken, dass ich nicht weiss, auf welche meiner Aeusserungen sich die Bemerkung bezieht, ich sei betroffen gewesen, gerade in der Orthoreihe „innere Condensation“ anzutreffen.

Göttingen, den 12. Juni 1875.

---

## 241. E. Reichardt: Pararabin, ein neues Kohlehydrat.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Untersuchungen Scheibler's über die Arabinsäure, früher Metapectinsäure, (diese Berichte I, 59 und VI, 612) haben in mehrfacher Beziehung Interesse.

Scheibler selbst gelangte zu der Prüfung bei seinen unermüdlichen Forschungen über Zuckerfabrikation und alle damit in Ver-

---

[1]) Meyer und Wurster, Ann. Chem. 171, 57.

bindung stehenden Erscheinungen, und verdanken wir diesem Studium so manche schöne Entdeckung. Die Nachweisung der Arabinsäure und Identität derselben mit der Metapectinsäure. wie mit der Substanz des arabischen Gummi's hat namentlich in ersterer Beziehung auch in so fern Wichtigkeit, als hierdurch ein wesentlicher Theil des sogenannten Pflanzengewebes als Kohlehydrat, überführbar in Zucker und somit jedenfalls als gut verdauliches Nahrungsmittel erkannt wurde.

Dies führte mich zur weiteren Prüfung der Pflanzengewebe namentlich in Beziehung zu den verdünnten Säuren. Die unverdauliche Cellulose wird bekanntlich erst nach Behandeln mit Alkalien und Säuren von bestimmter Concentration, gewöhnlich von 5 pCt. Gehalt, erhalten. Mehr Alkali oder stärkere Säure wirken allerdings immer noch weiter umändernd und lösend ein, jedoch ist es wohl nicht denkbar, dass für die Beurtheilung der Verdauungsfähigkeit des Pflanzengewebes man stärkere Concentration anwenden müsse. Wahrscheinlich ist der Pflanzenfresser bei dem gewöhnlichen, nicht zu langsam vorschreitenden Verdauen nicht einmal im Stande, so weit die festen Pflanzengewebstheile zu verflüssigen, als es durch Einwirkung fünfprocentiger Lauge und Säure geschieht.

Scheibler entzog nun dem Pflanzengewebe der Runkelrübe, nach Entfernung der an und für sich durch Wasser, Alkohol u. s. w. zu lösenden Stoffe, durch Alkali einen leicht Gallerte gebenden Körper, nach der Darstellungsweise völlig Fremy's Metapectinsäure, und erwies dieselbe endlich als Kohlehydrat, durch Säuren einen sehr gut krystallisirenden, direct aber nicht gährungsfähigen Zucker, Arabinose, liefernd.

Zunächst kann ich diese Beobachtungen vollständig bestätigen, namentlich auch die Ueberführung der Arabinsäure in den so leicht krystallisirbaren Zucker.

Um jedoch auch die Einwirkung verdünnter Säuren auf das Pflanzengewebe kennen zu lernen, liess ich durch meinen damaligen Assistenten Hrn. Kayser, jetzt am Gewerbemuseum in Nürnberg, dieses Verhalten prüfen.

Als Object wurden sowohl Möhren, wie Runkelrüben gewählt, und dieselben nach dem Zerreiben durch Pressen vom Safte befreit, der Pressrückstand mit Wasser völlig ausgelaugt, sodann mit Alhohol behandelt, um alles Lösbare zu entfernen, namentlich konnte in den ablaufenden Flüssigkeiten keine Spur von Zucker mehr aufgefunden werden.

Das so erhaltene Pflanzengewebe wurde mehrere Stunden mit einprocentiger Salzsäure digerirt, sodann bis zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit durch Abpressen geschieden Zusatz von Alkohol schied aus dieser Flüssigkeit sehr rasch einen gallertartigen bis flockigen Niederschlag ab, d. h. die Gallerte besass die Form von kleinen, zu-

sammengeballten, durchscheinenden Massen. Dieselben wurden durch Waschen mit Alkohol vollständig von der Säure befreit und gaben sodann nach dem Trocknen bei 100° C. ein leicht zerreibliches, weissliches Pulver. Letzteres quillt mit Wasser ziemlich rasch zu einer Gallerte auf, welche sich auf Zusatz einer Säure und beim Erwärmen löst. Alkalien wie Alkohol fällen die Substanz sofort wieder aus, bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme konnte jedoch kein Zucker, wie bei Scheibler's Arabinsäure, erhalten werden.

Die aus der salzsauren Lösung durch Alkohol gefällte und bei 100° C. vollständig getrocknete Substanz enthielt noch 1.81 pCt. Asche, aus etwas Eisenoxyd und Gyps bestehend. Die Elementaranalyse ergab, nach Abzug der Asche, folgende Resultate:

| | I. | II. | III. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 41.77 | 41.65 | 41.90 | $C^{12}$ | 42.10 |
| H | 6.45 | 6.21 | 6.46 | $H^{22}$ | 6.43 |
| O | 51.78 | 52.14 | 51.64 | $O^{11}$ | 51.27 |

somit die Formel, wie sie Scheibler für die Arabinsäure — früher Metapectinsäure — erhielt.

Bei den Prüfungen des von der Abscheidung erhaltenen alkoholischen Filtrates erwies das letztere stets Zucker, welcher sich jedenfalls aus Scheibler's Arabinsäure durch die Einwirkung der Säure erzeugt hatte. Desshalb wurde bei weiteren Versuchen die Arabinsäure durch Behandeln mit verdünntem Alkali erst entfernt und hierauf erst verdünnte Salzsäure nach obiger Darstellungsweise in Anwendung gebracht. Nunmehr wurde in dem später folgenden alkoholischen Filtrate kein Zucker mehr erhalten, somit die obige Voraussetzung völlig bestätigt.

Wegen der sonst so grossen Uebereinstimmung mit der Arabinsäure Scheibler's ist vorläufig für dieses Kohlehydrat der Name Pararabin gewählt worden.

Scheibler's Arabinsäure reagirt in der Lösung sauer, das Pararabin neutral, erstere zersetzt sogar Carbonate, letzteres nicht, erstere verhält sich demnach, wie auch der Name gegeben, als Säure, das Pararabin als indifferenter Körper.

Arabinsäure giebt bei Einwirkung von verdünnter Säure den krystallisirbaren Zucker Arabinose, Pararabin erleidet diese Umwandlung nicht.

Die Arabinsäure wird durch Alkali in Lösung gebracht und durch Säuren wie Alkohol daraus gefällt, das Pararabin kann aus der sauren Auflösung durch Alkali gefällt werden. Lässt man jedoch das Alkali längere Zeit einwirken oder erwärmt damit, so löst sich allmählich, in der Wärme ziemlich schnell, dasselbe auf, und ist nun in Arabinsäure übergegangen, d. h. sämmtliche Reactionen auf diese treffen nun-

mehr ein, namentlich auch die Bildung von Arabinose bei Einwirkung von Säure.

Das von sämmtlichen in Wasser, Alkohol oder Aether löslichen Stoffen befreite Pflanzengewebe, zunächst die Möhren und Rüben, enthielt demgemäss noch 2 gallertgebende Kohlehydrate, eine durch Alkali in Lösung gelangende Säure — Arabinsäure — und einen durch Säuren entziehbaren indifferenten Körper — Pararabin — letzteres in erstere überführbar.

Um die Menge dieser beiden Körper etwas näher zu bestimmen, wurde frisch mit Wasser und Alkohol behandeltes Rübengewebe zuerst der Einwirkung von verdünnter Natronlösung, sodann der verdünnten Säure ausgesetzt.

Die Natronlösung entzog 38.5 pCt. und quoll bei dieser Einwirkung das rückbleibende stark auf zu einer durchscheinenden, gallertartigen Masse, von welcher dann bei der späteren Behandlung mit Salzsäure noch 54.0 pCt. in Lösung gelangten, in Summa 92.5 pCt. Die Berechnung gründet sich auf die Bestimmung der Trockensubstanz der so erhaltenen, frischen Pressrückstände. Somit bleiben nun noch 7.5 pCt. der Pressrückstände als unverdauliche Cellulose übrig.

Das Pararabin giebt sowohl mit Blei, wie Baryt Verbindungen, die erstere entspricht der Formel $C^{24} H^{42} PbO^{22}$, letztere

$$2(C^{12} H^{20} BaO^{11}) + 3H^2 O.$$

Die jetzt in grosser Masse in den Handel kommende, aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar ergab sich bei der Untersuchung gleichfalls als Pararabin zu erkennen, d. h. löslich in verdünnter Säure, durch Alkalibehandlung überführbar in Arabinsäure und dann ebenfalls bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Arabinose liefernd.

Die Wichtigkeit, welche Scheibler der Arabinsäure beimisst für das Vorkommen in Pflanzensäften, besonders Rübensäften, dürfte wohl in gleichem Grade dem Parabin angehören, dessen Lösung bei Sauerwerden der Säfte oder sauren Pflanzensäften überhaupt erfolgen würde, was mit den praktischen Erfahrungen sehr übereinstimmt.

Scheibler fand ferner die Arabinsäure in verschiedenen Jahren sehr wechselnd in der Menge, was ich gleichfalls nur bestätigen kann, namentlich aber auch bei den Untersuchungen anderer Pflanzengewebe, z. B. Stroh u. s. w.; diese Prüfungen befinden sich eben im Anfange. Bald kommt mehr Arabinsäure, bald mehr Pararabin vor oder nur das eine von beiden.

Wie weit noch eine besondere Gruppe der „Pectinkörper" aufrecht zu erhalten sei, mag der Gegenstand einer grösseren, anderen Orts zu veröffentlichen Arbeit bleiben.

Jena, im Juni 1875.

## 242 M. Jaffe: Ueber die Urocaninsäure.

(Eingegangen am 18. Juni.)

Vor Kurzem beschrieb ich in diesen Berichten (VII, No. 18) eine neue, schön krystallisirende Verbindung, welche ich als regelmässigen Bestandtheil und in beträchtlichen Quantitäten in dem Harne eines Hundes angetroffen hatte. — Die Substanz, deren Analyse zu der Formel $C_6 H_6 N_2 O_2 + 2 H_2 O$ geführt, zeigte sowohl die Eigenschaften einer Säure, als die einer Base; unter den durchweg gut krystallisirenden Verbindungen mit Mineralsäuren hob ich das salpetersaure Salz als besonders charakteristisch hervor wegen seiner Schwerlöslichkeit und der Eigenthümlichkeit seiner Formen.

Da ich dem neuen Körper, für welchen ich die Bezeichnung „Urocaninsäure" vorzuschlagen mir erlaube, bisher nicht wieder begegnet bin, so habe ich den Rest des früher gesammelten Materials zu einigen Versuchen benutzt, über deren Resultate ich in aller Kürze berichten will. —

Die Urocaninsäure schmilzt, wie ich bereits angegeben, bei 212° —213° C. unter stürmischer Gasentwickelung zu einem gelbbraunen Oel, welches beim Erkalten zu einer glasigen, durchscheinenden, grünlich fluorescirenden Masse erstarrt. Führt man die Erhitzung mit etwas grösseren Mengen in einem Kölbchen aus, so bemerkt man, wie mit dem Beginne des Schmelzens ein Beschlag von Wasser an den kälteren Theilen des Gefässes auftritt. Das entwickelte Gas, über Quecksilber aufgefangen (nachdem die Luft aus dem Kolben durch einen Strom trockener $CO_2$ entfernt ist) wird durch Aetzkali vollständig absorbirt, besteht somit aus reiner $CO_2$.

In dem geschmolzenen Kolbenrückstande wies die Untersuchung als einziges Umwandlungsprodukt eine starke Base nach, welche ich Urocanin nennen möchte. Die Masse wurde mit Alkohol aufgenommen, worin sie sich leicht und vollständig löst; die braune, alkoholische Lösung konnte durch Thierkohle nur wenig entfärbt werden; auf dem Wasserbade verdampft, trocknete sie zu einem zähen Syrup ein, der allmählig wieder glasartig wurde, ohne auch nach längerem Stehen zu krystallisiren.

In kaltem Wasser ist die Base sehr schwer löslich, die Lösung reagirt auf Lackmus stark alkalisch; die heisse, wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig trübe und lässt die Substanz allmählig in leicht zerfliessenden, amorphen Flocken fallen; in derselben Form scheidet sie sich aus der Lösung in verdünnten Mineralsäuren bei Zusatz von Alkalien aus. Auch aus Aether, der nur wenig löst, konnte ich sie nicht krystallisirt erhalten.

Die Verbindungen mit Mineralsäuren sind durchweg in Wasser leicht löslich; sie werden durch Thierkohle fast farblos, liessen sich

aber bisher ebenso wenig wie die freie Base in krystallinischem, für die Analyse geeigneten Zustande darstellen. Bei der geringen Quantität des mir noch zu Gebote stehenden Materials verzichtete ich auf weitere Versuche in dieser Richtung und beschränkte mich auf die Analyse des Platindoppelsalzes, welche über die Zusammensetzung der neuen Base befriedigenden Aufschluss gab.

Das Doppelsalz wird durch Zusatz von $PtCl_4$ zu der wässrigen Lösung des salzsauren Urocanins als hellgelber, anfangs amorpher Niederschlag erhalten, welcher bei längerem Stehen allmählich krystallinisch wird und sich dabei in ein schweres, rothes Pulver verwandelt, welches unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln zusammengesetzte Kugeln zeigt. Die Umwandlung in den krystallinischen Zustand erfolgt, wie es scheint um so schneller und vollständiger, einen je grösseren Ueberschuss von $PtCl_4$ man zur Fällung benutzt hatte. In der chemischen Zusammensetzung sind, wie die unten folgenden Analysen lehren, die amorphe und die krystallinische Modification nicht verschieden.

Das Urocaninplatinchlorid ist in Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich; in heissem Wasser schmilzt es zu einer rothbraunen, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit.

Das Salz ist ungemein hygroskopisch und lässt sich bei 110—120° zwar vollständig, aber nur schwer und langsam trocknen. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen gab keine übereinstimmenden, auf Krystallwasser zu berechnenden Zahlen.

Die Analysen des trocknen Urocaninplatinchlorids führten zu der Formel:

$$C_{11}H_{10}N_4O \,.\, 2HCl + PtCl_4$$

wonach dem Urocanin die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_4O$ zukommt.

Die Analysen[1]) No. 1, 2, 5 und 6 wurden mit grösstentheils amorphen,

No. 3, 4 und 7 dagegen mit durchweg krystallisirtem Material einer anderen Darstellung ausgeführt.

1) 0.1117 bei 115° getrocknet gaben 0.0349 Pt = 31.24 pCt.
2) 0.1305 - 115° - - 0.0405 Pt = 31.03 -
3) 0.1696 - 115° - - 0.0534 Pt = 31.48 -
4) 0.1992 - 115° - - mit Aetzkalk verbrannt 0.2770 AgCl = 34.39 pCt. Cl,
5) 0.2062 bei 115° getrocknet gaben mit Aetzkalk verbrannt 0.2815 AgCl = 33.77 pCt. Cl,
6) 0.3085 trocken gaben mit Bleichromat und O verbrannt

[1]) Dass der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, erklärt sich wohl aus der ungemein hygroskopischen Beschaffenheit der Platinverbindung.

0.2439 $CO_2$ und 0.0828 $H_2O$ = 21.23 pCt. C und 2.98 pCt. H,

7) 0.3970 gaben mit Bleichromat verbrannt 0.3074 $CO_2$ und 0.0950 $H_2O$ = 21.12 pCt. C und 2.65 pCt. H.

| Berechnet $C_{11}H_{10}N_4O.2HCl PtCl_4$ | | | Gefunden I. | II. | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 21.07 | pCt. | C 21.23 | 21.12 | |
| H | 1.9 | - | H 2.98 | 2.65 | |
| Cl | 34.0 | - | Cl 33.77 | 34.30 | |
| Pt | 31.51 | - | Pt 31.24 | 31.48 | 31.03. |

Das Urocanin entsteht aus der Urocaninsäure, deren obige Formel nunmehr wohl verdoppelt werden muss, unter Abspaltung von $CO_2$ und $H_2O$ nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_{12}N_4O_4}_{\text{Urocaninsäure.}} - CO_2 - H_2O = \underbrace{C_{11}H_{10}N_4O}_{\text{Urocanin.}}$$

Die Umwandlung erfolgt fast quantitativ, wie folgender Versuch lehrt:

1.1415 Grm. trockener Urocaninsäure gaben nach dem Schmelzen 0.798 Grm. Rückstand = 90.2 pCt. der theoretischen Menge (berechnet 0.885 Grm.)

Indem ich mir weitere Untersuchungen über die neue Base und ihre Muttersubstanz vorbehalte, möchte ich zum Schluss noch auf die Analogie hinweisen, welche bei wesentlicher Verschiedenheit in den sonstigen Eigenschaften zwischen der Urocaninsäure und einem anderen Bestandtheil des Hundeharns, der Kynurensäure besteht. Die Kynurensäure geht, wie wir aus den Untersuchungen von Schmiedeberg und Schultzen wissen, ebenfalls unter Abspaltung von $CO_2$ in eine Base über, das Kynurin.

$$\underbrace{C_{20}H_{14}N_2O_6}_{\text{Kynurensäure.}} - CO_2 = \underbrace{C_{18}H_{14}N_2O_2}_{\text{Kynurin.}}$$

Königsberg i. Pr., Medic.-chemisches Laboratorium.

---

## 243. F. Beilstein: Ueber Dichlorbenzoësäure.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Nachdem durch Kuhlberg's und meine Versuche[1]) nachgewiesen war, dass beim Chloriren der Benzoësäure dieselbe α-Dichlorbenzoësäure entsteht, wie aus Parachlorbenzoësäure oder durch Oxydiren von Dichlortoluol, so musste natürlicherweise das Chloriren

[1]) Annal. Chem. Pharm 155, 18 Zeitschr f. Chem. 1870. 417. Vergl. diese Berichte VIII, 435.

der Orthochlorbenzoësäure (Chlorsalysäure) zu einer isomeren Säure führen. Wir fanden unsere Vermuthung auch sofort bestätigt, die Schwierigkeit, eine passende Reinigungsmethode aufzufinden, hat den Abschluss der Arbeit verzögert.

Das Chloriren der o-Chlorbenzoësäure mit Chlorkalklösung ist schwer zu reguliren. Man erhält leicht höher gechlorte Derivate. Das Erhitzen der Säure mit Antimonchlorid ($SbCl_5$) geht glatter vor sich, aber des starken Druckes in den Röhren wegen, können nur kleine Mengen von Material eingeschmolzen werden. Durch Anwendung von o-chlorbenzoësaurem Kalk, anstatt der Säure, habe ich diesen Uebelstand etwas vermeiden können. Bei einem Versuch, wobei ein grosser Ueberschuss an $SbCl_5$ genommen war, erhielt ich Tetrachlorbenzoësäure. Das Barytsalz derselben war $(C_7HCl_4O_2)_2Ba + 4H_2O$ zusammengesetzt. Leitete ich die theoretische Menge Chlorgas in ein erhitztes Gemenge von o-$C_7H_5ClO_2$ und $SbCl_5$, so entstand wesentlich Trichlorbenzoësäure. Ich bin schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

4 Grm. o-Chlorbenzoësäure, 2.5 Grm. Kaliumbichromat und 25 CC. rauchende Salzsäure (sp. Gew. = 1.2) werden 3 Tage lang auf 180° erhitzt. Dann zieht man den Röhreninhalt mit Aether aus, verdunstet den Aether und kocht die rückständige Säure mit Wasser auf. Man lässt erkalten, filtrirt, kocht wieder mit Wasser auf und wiederholt dies so oft, bis die auskrystallisirte Säure bei etwa 145° schmilzt. Man bindet sie dann an Baryt und krystallisirt das Barytsalz einige Male aus Alkohol um.

Die freie β-Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 150°, Siedepunkt 301°. 1000 Theile Wasser lösen bei 11° 0.8381 Theile Säure.

Das Barytsalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ bildet glänzende Nadeln. Das Krystallwasser entweicht langsam, aber vollständig über Schwefelsäure. 100 Theile Wasser lösen bei 14.4° 2.513 Theile und bei 16° 2.641 Theile wasserfreies Salz. o-chlorbenzoësaurer Baryt $(C_7H_4ClO_2)_2Ba + 3H_2O$ ist in Wasser viel leichter (100 Theile Wasser lösen bei 18.5° 31.51 Theile wasserfreies Salz) in Alkohol viel schwerer löslich. Für das o-Chlorbenzoat fanden wir 3 Moleküle Krystallwasser, von denen eins über Schwefelsäure entweicht. Das so getrocknete Salz entspricht also der Formel

$$(C_7H_4ClO_2)_2Ba + 2H_2O$$

übereinstimmend mit Kekulé[1]).

β-dichlorbenzoësaurer Kalk $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$ bildet Nadeln, welche das Krystallwasser im Exsiccator nicht verlieren. Es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. o-chlorbenzoë-

[1]) Annal Chem. 117, 152.

saurer Kalk ist schwer löslich in heissem, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Das Bleisalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Pb + H_2O$ wurde durch Fällen dargestellt. Es löst sich gar nicht in Wasser, etwas in siedendem Alkohol, wird daraus durch Wasser in Nadeln gefällt. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure. o-chlorbenzoësaures Blei löst sich in Alkohol schwerer als das β-Dichlorbenzoat.

Das Kupfersalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Cu + 2H_2O$ ist ein hellblauer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Der Aether $C_7H_3Cl_2O_2C_2H_5$ siedet bei 271° (Thermometer im Dampf). Spec. Gew. = 1.3278 bei 0°.

Das Amid $C_7H_3Cl_2O . HC_2$ bildet glänzende, bei 155° schmelzende Nadeln.

Die β-Dichlorbenzoësäure scheint nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Chlor auf o-Chlorbenzoësäure zu sein. Die wässrigen Filtrate der rohen Säure enthalten neben β-Dichlorbenzoësäure unveränderte o-Chlorbenzoësäure und wahrscheinlich noch eine neue Dichlorbenzoësäure. Ich habe das Gemisch noch nicht zu trennen vermocht.

Claus und Pfeifer[1]) haben durch Behandeln von Benzoësäure mit HCl und $KClO_3$ eine Dichlorbenzoësäure erhalten, welche eine auffallende Aehnlichkeit mit β-Dichlorbenzoësäure zeigt. Sie fanden den Schmelzpunkt der Säure etwas höher (156° statt 150°) und die Löslichkeit derselben etwas geringer (1257 Theile Wasser bei 28° statt 1193 bei 11°). Wurde die Löslichkeit durch Verdampfen der Lösung im Wasserbade bestimmt, so konnte etwas von der Säure entweichen. β-Dichlorbenzoësäure lässt sich mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Ich habe die Lösung der Säure im Vacuum verdampft. Für die Löslichkeit des Barytsalzes fanden Claus und Pfeifer 12.5 Theile Wasser bei 28°, was meinen Versuchen (37.86 Theile bei 16°) nicht widerspricht. Die Beobachtungen von Claus und Pfeifer ergeben das überraschende Resultat, dass ein Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Benzoësäure anders chlorirend einwirkt, als Chlorkalk. Sie wollten deshalb Kuhlberg's und meine Versuche wiederholen, haben aber bis jetzt nichts mitgetheilt.

Um über die Natur der β-Dichlorbenzoësäure endgültig zu entscheiden, habe ich $KClO_3$ und HCl auf Benzoësäure einwirken lassen. Ich habe allen Grund zu glauben, dass hierbei β-Dichlorbenzoësäure entsteht. Binnen Kurzem werde ich ausführlich berichten können.

---

[1]) Diese Berichte V, 658 und VI, 721.

### 244. F. Beilstein: Notiz über Chlorsalicylsäure.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Schon vor längerer Zeit habe ich Chlorsalicylsäure dargestellt, in der Hoffnung, durch Behandeln derselben mit Chlorphosphor β-Dichlorbenzoësäure leichter rein erhalten zu können. Ich stellte dieselbe zum Theil nach dem Verfahren von R. Schmitt[1]) aus Nitrosalicylsäure dar, zum Theil durch Kochen von Salicylsäure mit $SbCl_5$. Die Säure ist inzwischen von Hübner und Brenken[2]) eingehender untersucht und ihre Constitution als m-Chlor-o-Oxybenzoësäure festgestellt.

Den Schmelzpunkt der Chlorsalicylsäure fand ich bei 167.5° (Hübner und Brenken bei 172.5°), das Barytsalz enthielt (übereinstimmend mit Hübner und Brenken) $3H_2O$.

Das Kalksalz $(C_7H_4ClO_3)_2Ca + 3H_2O$ bildet glänzende Blättchen.

Phosphorchlorid bildet mit Chlorsalicylsäure ein Chlorid, das mit Wasser zum grössten Theil wieder in Chlorsalicylsäure übergeht. Behandelt man die so abgeschiedene Säure mit überschüssigem Aetzbaryt, so geht fast alle Säure in das unlösliche, basische Barytsalz ein. In Lösung bleiben nur so geringe Barytmengen, dass das Verfahren zur Darstellung von Dichlorbenzoësäure ganz ungeeignet ist.

St. Petersburg, Juni 1875.

---

## Correspondenzen.

### 245. R. Gnehm, aus Zürich, am 11. Juni 1875.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 31. Mai 1875.

Hr. V. Meyer hat nach derselben Methode, die er zur Gewinnung des Dibromnitroäthans (diese Berichte VII, S. 1313) angewandt hat, das (primäre) Dibromnitropropan und das Brompicrin bereitet. Vermischt man Nitromethan mit einem Ueberschuss von Brom, fügt unter Abkühlung allmählig verdünnte Kalilauge bis zur Neutralisation des Brom hinzu, und setzt dann nochmals Brom bis zur starken Färbung und darauf Kali bis zur Entfärbung hinzu, so scheidet sich eine grosse Menge eines schweren Oeles ab. Man wäscht dasselbe mit concentrirter Kalilauge, dann mit Wasser und destillirt es mit Wasser über. So erhält man eine reichliche Menge Brompicrin, welches in der Kälte zur Krystallmasse erstarrt und

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1864, 385.
[2]) Diese Berichte VI, 174.

das sowohl durch Beobachtung aller charakteristischen Eigenschaften wie Bestimmung des Bromgehaltes als solches erkannt wurde.

In gleicher Weise wurde aus primärem Nitropropan ohne Nebenprodukte Dibromnitropropan erhalten.

Hr. Prof. Piccard von Basel hat die Gelegenheit benutzt, welche ihm die massenhafte Anwendung der Salicylsäure bei Fieberkranken im Basler Spital bot, um die Angaben von Bertagnini (Ann. chem. pharm. 1856, S. 248) über die Umwandlung dieses Stoffes im Organismus in ein Glycocollderivat: die Salicylursäure

$$HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COOH$$

durch Hrn. Beck prüfen zu lassen. Jene Angaben werden vollkommen bestätigt und beide Säuren, wie sie aus dem Harne gewonnen, in Form von reinen Präparaten vorgewiesen.

Die Verarbeitung des Harnes von Fieberkranken nach dem Bertagnini'schen Verfahren, wird durch den massenhaft vorkommenden Schleim erschwert, welcher beim Schütteln mit Aether die ganze Flüssigkeit in eine dicke Emulsion verwandelt. Derselbe muss deshalb vorher aus dem eingedampften Harne mit absolutem Alkohol gefällt werden. Die von Bertagnini vorgeschlagene Trennung beider Säuren durch Sublimation der Salicylsäure ist wohl geeignet diese Säure, nicht aber die Salicylursäure ganz rein zu liefern. Aether und Benzol, in welchem die Erstere löslicher ist, sind zu diesem Zwecke besser. Aus einem unreinen Gemenge Beider krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung Letztere zuletzt. Die einzige Substanz, mit welcher die Salicylursäure noch verunreinigt sein könnte, wäre Hippursäure. Abgesehen jedoch, dass sie kaum im Harne von fastenden Fieberkranken erwartet werden darf, unterscheidet sie sich ganz durch ihre Elementarzusammensetzung.

Der Uebergang von viel unveränderter Salicylsäure in den Harn ist für die innere antiseptische Behandlung von Blasenkrankheiten therapeutisch interessant. Die ausgeschiedenen Quantitäten sind aus vielen Gründen schwer anzugeben: sie werden approximativ auf 1 Gr. Salicylsäure und ½ Gr. Salicylursäure im Liter geschätzt.

Hr. W. Egli beschreibt eine zweckmässige Darstellung von Benzoldisulfosäure.

Die gewöhnliche Darstellung der Benzoldisulfosäure, Ueberführen des Benzols in die Monosulfosäure, und Behandeln dieser mit rauchender Schwefelsäure ist ein ziemlich umständliches und langwieriges Verfahren. Es wurde daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Kopp versucht, ob sich nicht vielleicht Benzoldisulfosäure erhalten liesse durch Einleiten von Benzoldämpfen in heisse Schwefelsäure von gewöhnlicher Concentration. Der Versuch hat dies bejaht.

Leitet man Benzoldämpfe in auf 240° erhitzte Schwefelsäure, die sich in einer Retorte mit absteigendem Kühler befindet, so tritt ziemlich

lebhafte Reaction ein, die Retorte füllt sich mit einem weissen Dampfe und ein grosser Theil des Benzols destillirt unverändert ab; das Destillat riecht nach $SO_2$, in Folge theilweiser Verkohlung des Benzols; es wurde dasselbe immer wieder, sobald sich eine erhebliche Quantität davon angesammelt hatte, in das Dampfentwickelungsgefäss zurückgegeben. Die Operation geht auf diese Weise regelmässig von Statten, man hat sich jedoch zu hüten, mit der Temperatur über 250° zu steigen; denn als bei einer Partie versucht wurde, ob sich nicht durch weitere Temperaturerhöhung eine bessere Absorption des Benzols erreichen liesse, trat bei 258° Aufschäumen und Verkohlung der Masse ein.

Die erhaltene Säure wurde in das Kalksalz verwandelt und dasselbe analysirt;

| | Berechnet für $C_6H_4(SO_3)_2Ca$ | Gefunden. |
|---|---|---|
| Ca | 14.49 | 13.78. |

Als Benzoldisulfosäure, auf welche der Kalkgehalt hinweist, wurde die Substanz ferner charakterisirt durch Ueberführen in Resorcin, durch Darstellung des Cyanürs $C_6H_4(CN)_2$ und mittelst Verseifen des letztern, der zugehörigen Benzoldicarbonsäuren

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

Das Resorcin wurde nachgewiesen durch die Reaction mit $Fe_2Cl_6$, mit Chlorkalk und die ebenso charakteristische wie ungemein empfindliche Bayer'sche Fluoresceïnreaction.

Das Cyanür $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$, bereitet durch Destillation resp. Sublimation des Kalksalzes mit Ferrocyankalium, zeigte bei der Schmelzpunktsbestimmung die von Barth für sein Cyanür, aus nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellter Benzoldisulfosäure angegebenen Eigenschaft, zum grössten Theil oben im Haarröhrchen zu sublimiren; nur bei Anwendung von ziemlich viel Substanz kann eine Schmelzung erhalten werden. Dieselbe begann bei 205° und war vollendet bei 216°; schon dies wies darauf hin, dass kein einheitlicher Körper vorlag, bestätigt wurde es durch Ueberführung in Benzoldicarbonsäuren; durch Verseifen des Cyanürs wurde nämlich ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure erhalten, in welchem erstere jedoch bedeutend vorwog. Die Isophtalsäure wurde erkannt an ihrer Löslichkeit in Aether und heissem Wasser, ihrer Krystallform und ihrer Schmelzbarkeit in hoher Temperatur; die Terephtalsäure an ihrer Unlöslichkeit in Aether, Alkohol und Wasser, ihrem amorphen Zustande und ihrer Sublimation in hoher Temperatur ohne eine Spur vorhergehender Schmelzung. Evident war also auch hier wie bei den Versuchen der HH. V. Meyer und Michler (diese Ber. VIII, S. 673) ein Gemenge der beiden Säuren entstanden, jedoch mit dem Unter-

schied, dass, während jene viel Iso- mit wenig Terephtalsäure erhalten hatten, hier umgekehrt viel Tere- mit wenig Isophtalsäure vorlag.

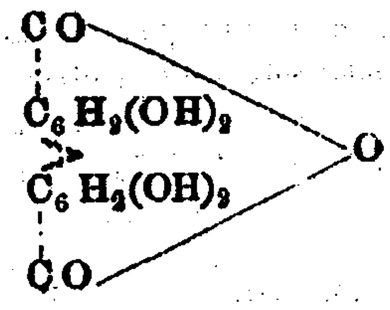
Hr. E. Nölting hat seine Untersuchungen über aromatische Sulfosäuren fortgesetzt. Es ist ihm gelungen das Chlorid der Chlorbenzolsulfosäure (Fp. 51°) durch Erhitzen mit $PCl_5$ glatt in Para-Bichlorbenzol (Fp. 53°, Sp. 172°) überzuführen.

Durch Behandeln der Diazobenzolsulfosäure mit HCl erhielt er dieselbe Chlorbenzolsulfosäure, die aus $H_2SO_4$ und Monochlorbenzol entsteht. Nach Hrn. Limpricht könnte aus Diazobenzolsulfosäure mit HBr eine vierte Brombenzolsulfosäure entstehen; Hr. Nölting hat nun gefunden, dass die unter diesen Bedingungen entstehende Säure mit der aus Brombenzol und rauchender Schwefelsäure erhaltenen identisch ist, dass demnach die vierte isomere Brombenzolsulfosäure nicht existirt (was Hr. Limpricht seither auch constatirt hat).

Hr. Nölting hat ferner die schon von Garrick und Wölz beschriebene Isobrombenzolsulfosäure von Neuem untersucht, und gefunden, dass dieselbe wirklich von der vorherigen verschieden und mit der von Limpricht und Berndsen aus Nitrobenzolsulfosäure durch Amidiren, Diazotiren etc. erhaltenen Säure identisch ist. In Gemeinschaft mit Hrn. A. Plawski erhielt er dieselbe Säure aus $C_6H_5SO_3Ag$ durch Behandeln mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur. Aus $C_6H_4BrSO_3Ag$ und Brom erhielten die HH. Nölting und Plawski eine neue Dibrombenzolsulfosäure.

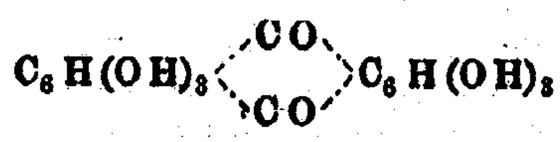
Aus Parabromanilin (Fp. 63°) erhielten die HH. E. Nölting und C. Schöller eine Amidobrombenzolsulfosäure, welche beim Behandeln mit Bromwasser glatt in gewöhnliches Tribromanilin (Fp. 119°) übergeht.

Die HH. L. Klobukowski und E. Nölting haben im Laufe einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit über Rufigallussäure die Beobachtung Jaffé's, dass dieselbe mit Zinkstaub Anthracen liefert, bestätigt gefunden. Diese Angabe war bekanntlich von Lauth und Grimaux[1]) bestritten worden. Schiff stellt für die Rufigallussäure die Formel




[1]) Bulletin de la Société Chimique de Paris 15 (6) 1871.

auf; die Vff. halten aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen, die Formel



für wahrscheinlicher.

Die HH. E. Nölting und G. Wrzesinski haben eine Untersuchung des Para- und Orthojodphenols begonnen. Dieselben wurden aus den beiden Nitrophenolen, durch Amidirung, Diazotirung und Behandlung mit HJ erhalten. Das Parajodphenol aus Nitrophenol Fp. 114°, welches nach Körner durch Schmelzen mit KOH bei 165° glatt in Hydrochinon übergeht, liefert bei höheren Temperaturen Resorcin. Das Orthojodphenol (aus Nitrophenol Fp. 45°), welches bisher noch nicht rein bekannt gewesen zu sein scheint, ist nicht ein bei — 23° noch nicht erstarrendes Oel, sondern ein schön krystallisirter, bei 43° schmelzender Körper.

Ausführlichere Mittheilungen über diese Arbeiten sollen demnächst direct in diesen Berichten gemacht werden.

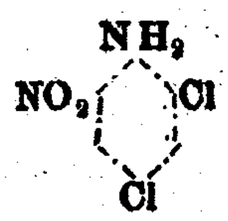
Hr. O. Billeter erwähnt im Anschluss an seine vor kurzer Zeit veröffentlichten Mittheilungen über organische Sulfoverbindungen[1]), dass er, in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Gustav Gerlich[2]) gefunden habe, dass, entgegen der bisherigen Annahme, die Umsetzung von Jodallyl mit Rhodankalium zunächst die Bildung des wirklichen Allylsulfocyanürs zur Folge habe, indem er aus rohem, künstlichem Senföl, welches in der Fabrik von Hrn. C. A. F. Kahlbaum in Berlin durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl bei 50—60° gewonnen worden war, nach Abscheidung des bereits gebildeten Senföls mittelst conc. Ammoniakflüssigkeit, eine beträchtliche Menge Rhodanallyl erhalten konnte, welches mit dem von ihm synthetisch dargestellten in allen Eigenschaften übereinstimmte.

Hr. O. Witt theilt seine Untersuchungen über Nitrosodiphenylamine mit; Vf. wird der Gesellschaft ausführlicher direct berichten.

Ferner hat Hr. O. Witt durch Chlorirung des gewöhnlichen, aus Chloranilin durch Nitration zu erhaltenden Chlornitranilins nach der von ihm für das Nitroanilin angegebenen Methode[3]) ein Dichlornitroanilin erhalten, welches mit dem früher von ihm beschriebenen[4]) identisch ist. Dasselbe krystallisirt in wirren Nädelchen und schmilzt bei 100°. Dadurch bestimmt sich die Stellung dieses Körpers zu

---

[1]) Diese Ber. VII, 1758. VIII, 462.
[2]) ibid. VIII, 650.
[3]) Diese Ber. VIII, S. 144.
[4]) Diese Ber. VII, S. 1604.




Da über die Stellung weder des Dichlor- noch des Chlornitroaniline irgend welche Zweifel herrschen, der neue Körper aber die beiden Clor- sowie die Nitrogruppe zur Amidogruppe in der Stellung jedes dieser Aniline enthält, so kann ihm nur obige Formel zukommen, die einzige, welche dieser Forderung entspricht.

---

**246. H. Schiff, aus Florenz, den 12. Juni 1875.**

Die durch Einwirkung von Chloracetyl auf Santonsäure dargestellte und durch Wasser abgeschiedene Acetylsantonsäure $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, stellt nach F. Sestini (*Gazz. chim.*) eine weisse Krystallmasse dar, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Chloroform und in heissem Aether löslich und bei 140° schmilzt. Sie zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser. Im Oelbad auf 180—200° erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Santonin $C^{15}H^{18}O^3$, welches letztere mit Chloracetyl kein Acetylderivat liefert. Bei Verdunstung des vom Umkyrstallisiren der rohen Acetylsantonsäure herrührenden Aethers, erhält man kleine, weisse Warzen einer bei 126—128° schmelzenden Verbindung, welche 24.2 pCt. Acetyl enthält. Diese hat saure Reaction und verliert schon beim Waschen mit kaltem Wasser Essigsäure, indem Acetylsantonsäure zurückbleibt. Diesem Verhalten nach ist die Verbindung keine Diacetylsantonsäure; (könnte aber recht wohl eine lose Verbindung von Acetylsantonsäure mit Essigsäure sein, für welche letztere sich 23.5 pCt. Acetyl berechnen würde. H. S.)

Eine weingeistige Lösung von Alphatolunitril $C^6H^5.CH^2.CN$ (aus Chlorbenzyl und Cyankalium dargestellt), mit Schwefelwasserstoff gesättigt, giebt nach Colombo und Spica (*Gazz. chim.*) auf Zusatz von Wasser eine alsbald krystallinisch erstarrende Masse von Alphatoluylsulfamid $C^{16}H^5.CH^2.CS.HN^2$ Letzteres, aus Weingeist umkrystallisirt, bildet farblose, nicht in Wasser lösliche, kleine Prismen, welche bei 98° schmelzen, während das isomere Paratoluylderivat $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CS.NH^2\end{cases}$ erst bei 168° schmilzt. Zink und Salzsäure verwandeln das Sulfamid in ein basisches Amin $C^{16}H^5.CH^2.CH^2.NH^2$, welches nicht im freien Zustande erhalten wurde. Das Chlorhydrat bildet in Wasser, Alkohol und Benzin lösliche Nadeln, welche sich

oberhalb 230° unter Schmelzung zersetzen. Von dem ebenfalls krystallinischen Chlorophatinat wurde der Platingehalt bestimmt. (Vgl. Berichte VIII, S. 691).

M. Mercadante (*Gazz. chim.*) hat im Anschluss an frühere Arbeiten andere Forscher den Zucker- und Säuregehalt, sowie den Gaswechsel reifender Pflaumen untersucht. Die Säure ist namentlich Aepfelsäure. In der ersten Periode nehmen die Pflaumen im Tageslicht, unter Sauerstoffabgabe, Kohlensäure auf wie die Blätter, Säure und Zucker nehmen zu, indem sich gummöse Substanzen unter dem Einfluss der Säure umwandeln. In der zweiten Periode wird, unter Sauerstoffaufnahme, Kohlensäure abgegeben. Der Zucker nimmt zu, während die Säure abnimmt, so dass man annehmen kann, der Zucker werde durch Umwandlung der Aepfelsäure gebildet. Nach der mit einem 18 Pflaumen reichen Zweig vorgenommenen Kohlensäurebestimmung könnte der Vorgang in der zweiten Periode in der Gleichung

$$6C^4H^6O^5 + 12O = 12CO^2 + 3H^2O + 2C^6H^{12}O^6$$

einen annähernden Ausdruck finden.

Als tannimetrisches Verfahren schlägt A. Carpene (*Gazz. chim.*) vor, den Gerbstoff durch eine mit viel Ammoniak versetzte Lösung von Zinkacetat auszufällen, den Niederschlag nach Auswaschung mit heissem Wasser in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und den Gehalt der Lösung an organischer Substanz durch eine Permanganatlösung zu titriren, deren Titer empirisch auf ein käufliches Tannin gestellt ist. Die ammoniakalische Zinkacetatlösung gebe keinen Niederschlag mit organischen Eisensalzen; einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag mit Gallussäure, Bernsteinsäure, Glycose und mit Thonerdesalzen.

A. Hersen (Florenz) hat sich längere Zeit damit beschäftigt Mittel zur Aufbewahrung rohen Fleisches aufzufinden und ist zu sehr beachtenswerthen Resultaten gelangt. Er benutzt rohe Borsäure, welche durch Zusatz von Borax (wohl wegen Bildung eines sehr sauren Salzes) in Wasser löslicher gemacht wird. Die Wirkung dieser Lösung wird durch Zusatz von etwas Kochsalz und Salpeter erhöht und hierdurch namentlich die Erhaltung des frischen Aussehens des Fleisches befördert. Ich habe Gelegenheit gehabt viele Proben des nach dieser Methode Monate lang bei der hiesigen Sommerhitze aufbewahrten Fleisches zu untersuchen und in verschiedener Zubereitung zu geniessen und zwei meiner Bekannten haben sich einen Monat lang ausschliesslich mit so conservirtem Fleisch genährt. Das Fleisch behält sein natürliches Ansehen, zeigt keine Spur von Fäulniss und lässt selbst bei mikroskopischer Inspection keine Veränderung erkennen. Der letzte Rest einer grösseren Menge, welche in Kisten und Blechbüchsen ohne weitere besondere Vorsicht verpackt, zwei tropische Reisen durchgemacht hatte, war nach etwa einem Jahr noch geniess-

bar. Nach vielfach gewonnener Einsicht in das Herzen'sche Verfahren und die damit erzielten Resultate, halte ich die in volkswirthschaftlicher Hinsicht so wichtige und chemischer Beziehung so interessante Frage der Conserwirung rohen Fleisches für eine in ihrer Grundlage gelöste. Es hat sich hier bereits eine Gesellschaft gebildet um nach diesem mehrfach patentirten Verfahren conservirtes Fleisch aus Südamerika und aus Russland einzuführen. Gegenwärtige Zeilen enthalten übrigens die erste Veröffentlichung über das Verfahren selbst.

Der grösste Theil des letzten Heftes der *Gazzette chimica* ist durch eine Uebersetzung des Vortrags von C. Maxwell bezüglich der Demonstration der Molekularconstitution der Körper ausgefüllt. Einige von ihrem Correspondenten herrührende Notizen lasse ich hier unerwähnt und berühre nur einige Versuche von Mercadante über die Umwandlung des Asparagins in den Pflanzen. Zu jeder Bestimmung dienten die Pflanzen aus zwei Kilogr. Samen.

Im Folgenden stelle ich die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammen:

*Phaseolus vulgaris.*

| | Schaftlänge. | Asparagin. | Asparaginsäure. | Bernsteins. |
|---|---|---|---|---|
| Im Dunkeln gewachsen. | 8 Centim. | 3.57 Gr | Spur | — |
| | 10 - | 2.46 - | 0.53 | Spur |
| | 25 - | 2.15 - | 0.75 | 0.62 |
| Im Lichte gewachsen. | 8 - | 3.92 - | Spur | — |
| | 15 - | 2.29 - | 0.68 | viel |
| | 20 - | Spur | viel | 0.92 |

*Lupinus luteus.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Im Dunkeln gewachsen. | 8 - | 15.25 - | Spur | — |
| | 15 - | 12.30 - | 1.34 | viel |
| Im Lichte gewachsen. | 9 - | 14.42 - | Spur | — |
| | ? - | 3.23 - | 2.14 | 1.26. |

In der Lupine kann das Asparagin in allen Theilen der Pflanze mikroskopisch wahrgenommen werden. Die letzte Bestimmung bezieht sich auf Pflanzen bei denen Asparaginkrystalle nur noch in der Wurzel beobachtet werden konnten. Hatten die Pflanzen das erste Dutzend Blätter angesetzt, so waren auch die beiden Säuren nicht mehr aufzufinden. Mercadante schliesst aus seinen Versuchen, dass sich das Asparagin im Pflanzenorganismus ebenso umwandeln könne, wie wir es im Laboratorium mittelst Gährung oder durch andere Mittel umwandeln können; nicht das Asparagin wandle sich in eine Albuminsubstanz um, wohl aber diene das bei der Desamidirung des Asparagins sich entwickelnde Ammoniak zur Bildung von stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen. — Bei den Bestimmungen wurde der aufgekochte und filtrirte Saft eingedampft, nach dem Erkalten mit

Soda neutralisirt, und durch Bariumacetat und Weingeist die Bernsteinsäure gefällt. Aus dem durch Kochen von Weingeist befreiten Filtrat wurde das Asparagin mittelst Kupferacetat als Kupferverbindung abgeschieden. Nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und des Baryts durch Schwefelsäure wurde mittelst Aether die Asparaginsäure ausgezogen.

---

**247. A. Henninger, aus Paris, 16. Juni 1875.**

Akademie, Sitzung vom 24. Mai.

Hr. A. Etard berichtet über einige Reactionen der Chromoxydsalze. Versetzt man ein grünes Salz mit einer geringen Menge Kaliumnitrit, so nimmt die Lösung eine carminviolette Färbung an; nach einiger Zeit geht diese Farbe in violettblau über. Kaliumsulfocyanat erzeugt, obwohl langsamer, ähnliche Erscheinungen. Endlich löst sich das aus grünen Chromsalzen durch Ammoniak niedergeschlagene Chromoxyd in etwas concentrirter Essigsäure mit carminvioletter Farbe auf, welche mit der Zeit sich nicht ändert.

Umgekehrt werden violette Chromsalze in der Kälte in einigen Secunden in die grüne Modification umgewandelt, wenn man sie mit Arsensäure oder einem arsensauren Salze versetzt; Kaliumnitrit vermag diese Lösungen nicht wieder violett zu machen. Silbernitrat fällt die Arsensäure nicht aus der Lösung.

Die durch Kaliumnitrit carminviolett gewordene Lösung eines grünen Chromsalzes giebt mit Kalilauge einen grauen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Dagegen liefert die arsensäurehaltige, grüne Lösung mit Kali einen in Essigsäure unlöslichen, in Ammoniak mit violettblauer Farbe löslichen Niederschlag.

Hr. J. Riban hat eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Camphene ausgeführt.

I. Linksdrehendes Camphen. Von Berthelot durch Erhitzen des Chlorhydrats des Terebenthens mit stearinsaurem Alkali bereitet Hr. Riban ersetzt die Seife durch alkoholische Kalilauge.

Dieses Camphen schmilzt bei 45—47° und siedet bei 156—157°; dicht zwischen 48 und 100°:

$$D_t = 0.8881 - 0.000839\,t.$$

Das Rotationsvermögen ändert sich mit der Concentration der alkoholischen Lösung:

$$[\alpha]_d = -[53^0\,80 - 0.03081\,e],$$

worin $e$ die in 100 Th. Lösung enthaltene Alkoholmenge bezeichnet.

Das Camphen bildet ein Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}, HCl$, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich schon theilweise dissociirt; um es vollkommen rein zu erhalten, muss man es in eine Atmosphäre von trocke-

nem Salzsäuregas sublimiren. Wasser spaltet es langsam in HCl und Camphen; bei 100° und bei Anwendung von 50 Th. Wasser auf 1 Th. Chlorhydrat ist die Zersetzung nach ungefähr 90 Stunden vollendet; das regenerirte Camphen hat aber durch den Einfluss der freigewordenen Salzsäure sein Rotationsvermögen zum grössten Theile eingebüsst.

Das Monochlorhydrat besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_d = +30^0.24$, und schmilzt im Salzsäuregas bei 147°.

II. Inactives Camphen-$\alpha$. Um einen wirklich inactiven Kohlenwasserstoff zu erhalten, muss man das Terebenthenchlorhydrat 80 Stunden lang mit trocknem und gepulverten Kalium- oder Natriumacetat auf 170° erhitzen, und sodann den Kohlenwasserstoff von der gebildeten Essigsäure mit Hülfe von Kalilauge trennen und durch Destillation und Krystallisation reinigen. Das inactive Camphen schmilzt bei 47° und siedet bei 157°; sein bei 145° schmelzendes Monochlorhydrat besitzt dieselben Eigenschaften wie das vorstehend Beschriebene.

III. Inactives Camphen-$\beta$. Von Hrn. Riban durch Zerlegen des Terebenmonochlorhydrats durch kaltes Wasser oder besser durch stearinsaures Natrium bei 180° erhalten. Schmilzt bei 45° und siedet bei 157°; sein Monochlorhydrat schmilzt im Salzsäuregase bei 147°. Dieses Camphen ist wahrscheinlich nur isomer mit dem Camphen-$\alpha$; es scheint weniger beständig als dieses zu sein und sich leichter in flüssiges Tereben zu verwandeln.

IV. Borneo-camphen. Durch Zerlegung des salzsauren Aethers des Borneols durch alkoholisches Kali erhalten (d Ber. VII, S. 1797); es besitzt dieselben Eigenschaften wie die vorstehenden.

## Akademie, Sitzung vom 31. Mai.

In Anschluss an seine früheren Untersuchungen über Sulfine theilt Hr. A. Cahours neue Versuche über die Einwirkung einiger Jodide und Bromide auf Sulfide mit.

Brombenzyl und Schwefelmethyl. Die Reaction vollzieht sich bei 100° und liefert Bromtrimethylsulfin und Benzylmethylsulfid

$$C_7H_7Br + 2S(CH_3)_2 = S(CH_3)_3Br + S(CH_3)(C_7H_7).$$

Fügt man der Mischung Methylalkohol zu, so erhält man an der Stelle des Benzylmethylsulfids Benzylmethyloxyd, welches eine aromatisch riechende, bei 168—170° siedende Flüssigkeit darstellt.

Jodmethyl und Schwefelbenzyl. Als Produkte dieser Reaction, welche bei 100° rasch von Statten geht, erhält man Jodtrimethylsulfin und bei 218—220° siedendes Jodbenzyl:

$$S(C_7H_7)_2 + 3CH_3J = S(CH_3)_3J + 2C_7H_7J.$$

Jodmethylen und Schwefelmethyl. Die beiden Substanzen wirken schon in der Kälte auf einander ein und bei 100° ist die Reaction bald beendet. Man erhält Jodtrimethylsulfin und eine gegen 200°

siedende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu Krystallen von Schwefelmethylen erstarrt.

$$CH_2J_2 + 3S(CH_3)_2 = 2S(CH_3)_3J + CH_2S.$$

Bromäthylen und Schwefelmethyl. Die Reaction verläuft, wie Dehn (d. Ber. II, S. 478) früher angegeben hat, d. h. neben Schwefeläthylen entsteht hauptsächlich Bromtrimethylsulfid; die Verbindung, welche ein schwer lösliches Chloroplatinat bildet und nach Dehn Chloräthylendimethylsulfin darstellt, hat Hr. Cahours nur in geringer, zur Analyse unzureichender Menge erhalten.

Hr. Lorin kommt auf sein schon vor Jahren von ihm veröffentlichtes Verfahren der Ameisensäurebereitung zurück und beschreibt einige Modificationen.

Hr. J. Riban veröffentlicht weitere Untersuchungen über die Isomerie der Chlorhydrate $C_{10}H_{16}$, HCl und studirt heute die Zersetzbarkeit derselben durch Wasser bei 100°. Er erhitzt 1 Grm. Substanz mit 25 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° und bestimmt von Zeit zu Zeit die freigewordene Salzsäure. Terebenthenmonochlorhydrat wird durch Wasser nur sehr langsam in seine Bestandtheile gespalten; der salzsaure Aether des Borneols erleidet eine viel bedeutendere Zersetzung, die im Anfange besonders rasch ist (nach 2 Stunden sind schon 50 pCt. zerlegt). Die Chlorhydrate des Terebens und des activen und inactiven Camphens zersetzen sich noch rascher und verhalten sich alle drei ziemlich gleich; nach 12 Stunden ist die Spaltung derselben fast vollständig.

Hr. A. Gantier legt eine Notiz über die Bildung des Fibrins im Blute vor; ich habe diesen Versuch schon erwähnt.

Die HHrn. V. de Luynes und A. Girard haben das Rotationsvermögen der Saccharose von neuem mit grosser Genauigkeit bestimmt und im Mittel für die gelbe Natriumlinie die Zahl

$$[\alpha]_d = 67^0\ 18'$$

gefunden. Hieraus berechnet sich für die Menge Zucker, welche man bei der optischen Probe zu 100 CC. auflösen muss, der Werth 16.19 Gr. also etwas geringer als der gewöhnlich angenommene 16.35 Gr.

### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Juni.

Hr. P. Schützenberger zeigt, indem er seine interessanten Untersuchungen über die Albuminkörper fortsetzt, dass der Mindergehalt an Wasserstoff, den das Leucin und seine Homologen bei der Analyse ergeben, durch die Gegenwart wasserstoffärmerer Verbindungen unter den Produkten der Zersetzung der Albuminkörper durch Barythydrat bedingt wird. Diese Stoffe, welche durch Krystallisation von dem Leucin und Homologen nicht zu trennen sind, kann man auf folgende Weise isoliren. Zu der Lösung des Leuceïns und Glucoproteïns (Körper, welche Hr. Schützenberger in seiner ausführlichen, in dem Bulletin

de la Société chimique erschienenen Abhandlung beschrieben hat) in absolutem Alkohol fügt man Schwefelsäure (nicht im Ueberschuss anzuwenden), giesst von dem ausfallenden Leucinsulfat ab und verjagt den Alkohol durch Destillation. Man erhält so bittere, in Wasser leicht lösliche Stoffe, deren Zusammensetzung der Formel $C_4 H_7 NO_2$ oder $C_5 H_9 NO_2$ entspricht, d. h. dieselben stellen Verbindungen dar, die sich von den Körpern der Glycocollreihe durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden.

Das Leucein und Glucoprotein wären hiernach als Verbindungen dieser Stoffe mit dem Leucin oder seinen Homologen anzusehen; beispielsweise kann die Formel des Glucoproteïns $-\beta\, 2(C_4 H_8 NO_2)$ in Butalamin $C_4 H_9 NO_2$ und $C_4 H_7 NO_2$ zerlegt werden.

Diese ungesättigten Amidoverbindungen absorbiren in der Kälte Brom mit grosser Energie.

Alle dem Albumin nahe stehenden Proteïnkörper absorbiren in der Kälte direct Brom und zwar in ungefähr gleicher Menge. Gelatin nimmt dagegen weit weniger auf, ungefähr nur $\frac{1}{3}$.

Zersetzt man Albumin durch Barythydrat, fällt nachher allen gelösten Baryt theilweise durch Kohlensäure, theilweise durch Schwefelsäure, dampft im luftverdünnten Raume ein und trocknet zuletzt bei 100°, so erhält man einen Rückstand, dessen Zusammensetzung durch die bildliche Formel

$$C_{68} H_{132} N_{14} O_{34}$$

wiedergegeben werden kann. Vergleicht man diese Formel mit der Lieberkühn'schen Albuminformel $C_{72} H_{112} N_{18} O_{22} S$, so zeigt sich, dass 16 Mol. Wasser fixirt werden unter gleichzeitiger Elimination von 1 At. Schwefel, 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Harnstoff, Resultate, welche mit den directen ermittelten übereinstimmen. Die obige bildliche Formel kann folgendermassen zerlegt werden:

1. In 3 Mol. Säuren mit 4 At. Sauerstoff auf 1 At. Stickstoff (Glutaminsäure, Asparaginsäure), welche Menge der Dosis durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryt entspricht.

2. In eine Mischung gleicher Moleküle der Amidosäuren

$$C_n H_{2n+1} NO_2 \text{ und } C_n H_{2n-1} NO_2.$$

Man hat in der That

$$C_{64} H_{132} N_{14} O_{34} - 3\, C_5 H_9 NO_4 = C_{53} H_{105} N_{11} O_{22},$$

eine Formel, in der C und H im Verhältnisse von 1 : 2 stehen. Bei vorstehender Rechnung hat man auf das bei der Spaltung des Albumins entstehende Tyrosin keine Rücksicht genommen, da dasselbe nur in sehr geringer Menge im Reactionsprodukte vorkommt.

Die langwierigen und höchst mühevollen Untersuchungen des Hrn. Schützenberger verbreiten ein grosses Licht über die Constitution des Albumins und nach Bestimmung des Antheils, welcher den einzelnen Spaltungsprodukten in dem Albuminmoleküle zukommt,

wird Hr. Schützenberger der Lösung dieser Frage sehr nahe gerückt sein.

Hr. Lecoq de Boisbaudran bemerkt, dass die von ihm beobachteten Thatsachen über die verschiedene Löslichkeit der verschiedenen Flächengattungen eines Krystalls nicht ganz mit den Folgerungen der Pfaundler'schen Theorie übereinstimmen. Nach letzterer findet zwischen einem Krystalle und seiner Mutterlauge ein beständiger Austausch von Molekülen statt; sobald der Krystall nicht mehr wächst, empfängt er ebenso viel Moleküle als er abgiebt; treten jedoch in der Temperatur oder der Concentration Veränderungen ein, so müssen dieselben nothwendigerweise von Veränderungen in der Masse des Krystalls begleitet sein. Diese Folgerung war bis jetzt noch allgemein angenommen worden. Nun geht aber aus den Versuchen des Herrn Lecoq de Boisbaudran hervor, dass eine solche Continuirlichkeit nicht existirt, dass ein Krystall in einer nicht gesättigten Flüssigkeit oder in einer übersättigten Lösung seine Masse beibehalten kann, so lange die Verdünnung oder die Uebersättigung eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Der Krystall setzt daher den Veränderungen, die an ihm vorgehen sollen, einen gewissen Widerstand, eine gewisse Trägheit entgegen, und Hr. Lecoq de Boisbaudran glaubt, dass dieses Resultat des Versuches mit der Pfaundler'schen Hypothese unvereinbar ist.

Hr. E. Caventou bemerkt zu einer vor einem Jahre erschienenen Abhandlung des Hrn. Helbing (Ann. Chem. Pharm. Bd. CLXXII, S. 281), dass das von diesem Chemiker erhaltene Crotonylentetrabromid wahrscheinlich nicht ganz rein gewesen ist, da der Schmelzpunkt zu niedrig gefunden wurde und andererseits Hr. Helbing angiebt, dass dasselbe sich schon beim einfachen Stehenlassen an der Luft unter Bromwasserstoffabgabe zersetze. Crotonylentetrabromid ist dagegen in reinem Zustande selbst bei 100° unveränderlich. Es ist wohl nicht anzunehmen, dass Hr. Helbing aus dem Vorlaufe des Benzols ein mit dem Crotonylen Caventon's isomeres Produkt erhalten hat, da der Körper von Hrn. Caventon aus ähnlicher Quelle abstammt, nämlich aus der bei der Fabrikation des comprimirten Gases verdichteten Flüssigkeit.

Nach Versuchen des Hrn. Cazeneuve enthält das Mahagoniholz eine Substanz, die mit dem Catechin des Catechu vollkommen identisch ist. Man kann dasselbe aus dem Mahagoniholze nach den bekannten Verfahren gewinnen. Bei der Analyse ergab es folgende Zahlen: C = 59.43 pCt., H = 5.00 pCt., die der Formel $C_{90} H_{90} O_9$ entsprechen; beim Trocknen verliert es 4.4 pCt. $H_2O$, d. h. ein Molekül Wasser.

## Akademie, Sitzung vom 7. Juni.

Hr. Riban hat vor Kurzem, von dem Campher ausgehend, ein Camphen bereitet (d. Ber. VII, S. 1797). Heute hat er die Reaction umgekehrt und, nach dem Vorgange Berthelot's, durch directe Oxydation des linksdrehenden Camphens durch ein Gemenge von Kaliumdichromat und einer unzureichenden Menge Schwefelsäure Campher in beträchtlicher Menge dargestellt. Letzterer besass das Rotationsvermögen $[\alpha]_d = -13^0.7$ und seine chemische Identität mit dem Campher wurde durch die Analyse und durch seine Ueberführung in Camphersäure festgestellt. Diese Versuche des Hrn. Riban bestätigen daher vollständig die früheren Untersuchungen Berthelot's über die Bildung des Camphers durch directe Oxydation des Camphens.

Hr. J. Ponomareff hat das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Persulfocyan fortgesetzt, eine Reaction, welche ihm früher sulfocyansaures Melamin geliefert hatte. Als intermediäre Produkte hat dieser Chemiker jetzt Thiammelin $C_3 N_5 H_5 S$ und Thiomelaurensäure $C_3 N_4 H_4 S_2$ beim Erhitzen von Persulfocyan mit Ammoniak auf 100° erhalten.

Thiammelin bildet ein weisses, krystallinisches, in 145 Th. siedenden Wassers lösliches Pulver; es kann als Ammelin betrachtet werden, in dem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, daher der Name. Es löst sich in Säuren, ohne bestimmte Salze zu bilden; mit Metallen liefert es Verbindungen, wie z. B. $C_3 N_5 H_4 Ag S$ und $C_3 N_5 H_3 Ag_2 S$. Schmelzendes Kali spaltet es in Kaliumcyanat und Kaliumsulfocyanat; beim Kochen mit Kalilauge giebt es Schwefelwasserstoff und Ammelin. Kochende Salzsäure zerlegt es in Schwefelwasserstoff, Salmiak und Cyansäure. Salpetersäure reagirt schon in der Kälte auf Thiammelin unter Bildung von Ammelinnitrat. Erhitzt man es mit Ammoniak auf 200°, so erhält man Schwefelammonium und Ammelin.

Hr. Ph. Barbier hat durch Hydrogenation des Diphenylenacetons $\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CO$ den secundären Alkohol $\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CH . OH$, den er Fluorenalkohol nennt, dargestellt. Derselbe krystallisirt in sechseckigen Blättchen, welche bei 153° schmelzen und unter dem Einflusse oxydirender Mittel Diphenylenaceton regeneriren. Bei längerem Erhitzen des Alkohols über seinen Schmelzpunkt verliert er Wasser und geht in den Fluorenäther $C_{12} H_8 \; CH - O - CH . C_{12} H_8$ über; dieselbe Verbindung, welche von harzartiger Natur ist und gegen 290° schmilzt, entsteht beim Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 150—160°.

Erhitzt man den Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 100°,

so bildet sich der Essigäther $C_{12} H_8 . CH . O C_2 H_3 O$, der in rhombischen, bei 75° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Hr. R. Engel berichtet über Taurin; dasselbe kann seiner Constitution nach dem Glycocoll an die Seite gesetzt werden, indem es nicht das Amid, sondern das Amin der Isäthionsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH_2 . SO_3 H \end{array}$$

darstellt. Ein solcher Körper muss einige Neigung besitzen, Salze zu bilden. Behandelt man Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Taurin, so verschwindet dasselbe und wird durch ein weisses, in verdünnter Essigsäure schwer lösliches Pulver ersetzt, dessen Zusammensetzung der Formel $(CH_2 . NH_2 - - CH_2 . SO_3)_2 Hg + HgO$ entspricht. In überschüssigem Taurin löst sich Quecksilberoxyd auf, es scheint sich daher ein lösliches Salz zu bilden.

Was das Taurin ferner dem Glycocoll nähert, ist die Thatsache, dass es sich mit Cyanamid zu verbinden scheint; es entsteht dabei ein in Alkohol unlöslicher Körper, auf den Hr. Engel bald zurückkommen wird.

Hr. E. Demarçay hat das Dibromid der Angelikasäure studirt. Unterwirft man dasselbe einfach der Destillation, so entwickelt sich viel Gas und es destillirt eine Flüssigkeit, welche häufig erstarrt. Durch Lösen derselben in Kalilauge, Erhitzen zum Sieden und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ein Oel, das bald erstarrt. In reinem Zustande bildet die neue Säure glänzende Nädeln, die bei 61—62° schmelzen und gegen 194—196° siedeten; ihr Aethyläther siedet bei 153—155°. Die Säure enthält $C_5 H_8 O_2$, ist daher mit der Angelicasäure isomer und scheint mit der Methylcrotonsäure von Frankland identisch zu sein. Sie verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom und regenerirt merkwürdigerweise Angelicasäuredibromid, dessen Identität mit dem Bromid der Angelikasäure durch den Schmelzpunkt und durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kali und bei der Destillation constatirt wurde. — Schmelzendes Kali spaltet die neue Säure in Essigsäure und Propionsäure.

Hr. Demarcay sucht am Ende seiner Notiz eine theoretische Erklärung der von ihm beobachteten eigenthümlichen Thatsachen zu geben.

---

### 248. R. Gerstl, aus London, den 19. Juni.

In der vorgestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft — der letzten der Saison 1874/75 — hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Zersetzung von Wasser durch die vereinte Wirkung von Aluminium und der Jod-, Brom- oder Chlorverbindung desselben Me-

talles," von Gladstone und Tribe. Im Gange der Untersuchungen über die Reactionen des Kupfer-Zink-Elementes[1]) haben die Verfasser gewisse Zink-Halogen-Aethylate erhalten, die ihres nichtkrystallinischen Charakters wegen, und in Folge der Schwierigkeit, welche die Entfernung des in der Reaction gebrauchten Alkohols bot, nicht genauer studirt werden konnten. In der Hoffnung, bessere Resultate zu erlangen, wurde metallisches Aluminium anstatt Zink in Anwendung gebracht, und die dabei gemachten Beobachtungen führten zu einer Reihe von Experimenten, aus denen hervorgeht, dass Aluminium in Gegenwart einer kleinen Menge von Jod-, Brom- oder Chloraluminium Wasser in ganz kurzer Zeit — 30 bis 80 Minuten — vollständig zersetzt. Es wird Wasserstoffgas frei und im Rückstande bleiben Oxyd und Jodid des Metalles. Aehnlich verhält sich Zink in Gegenwart der drei Aluminiumhalogene, doch verläuft die Reaction bedeutend langsamer.

„Verhalten von Salpetersäure gegen Kupfer, Quecksilber und andere Metalle, in Gegenwart von Nitraten", von J. J. Ackworth. Kalte verdünnte Salpetersäure und Kupfer liefern hauptsächlich Stickstoffoxyd; Kupfer in einem Gemisch von Salpetersäure und concentrirter Kupfernitratlösung erzeugt nahezu reines Stickoxyd. Dasselbe Metall entbindet in einem Gemenge von salpetersaurem Ammoniak und Salpetersäure Stickoxydul, freien Stickstoff und wechselnde Menge von Stickoxyd. Zink, Eisen, Quecksilber geben mit Salpetersäure in Gegenwart von Ammonnitrat hauptsächlich Stickstoff.

„Bromnitrosyl und Schwefelbrom", von M. M. P. Muir. Sättigen von Brom bei gewöhnlicher Temperatur mit Stickoxyd ergiebt eine Verbindung von der Zusammensetzung $NOBr_3$.

Löst man Schwefel in Brom — 32 Schwefel auf 80 Brom — und fractionirt die Lösung, so erhält man zwischen 190° und 200° eine nach der Formel $S_2Br_2$ zusammengesetzte Verbindung.

„Achromatit, ein neues Blei-Molybdän-Arsenat von Mexico", von J. W. Mallet. Das Mineral hat die Zusammensetzung $3[3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2].4[Pb_7MoO_5]$ und tritt mit Eisenoxyd gemengt auf.

„Neue Reactionen für Wolfram", von J. W. Mallet. Verfasser findet, widersprechend den Angaben der meisten Handbücher, dass der durch Salzsäure in der Lösung eines wolframsauren Alkalis hervorgerufene Niederschlag im Ueberschusse des concentrirten Fällungsmittels löslich ist. Bringt man Stückchen von Zink in diese Lösung, so färbt sich dieselbe nach und nach in verschiedener Weise; namentlich tritt ein schönes Magentaroth auf. Versetzt man die Lösung, vor dem Eintragen des Zinkes, mit Kaliumsulfocyanat, so wird

[1]) Siehe diesbezügliche Notizen in früheren Berichten.

sie grün; ist aber die Lösung ziemlich verdünnt, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne Amethystfarbe an.

„Wirkung von Chlor auf Acetamid", von E. W. Prevost. Der Versuch wurde in der Erwartung, durch Verdrängen des $NH_2$ Chloracetyl zu erhalten, angestellt. In der Kälte hat Chlor keine Wirkung auf das Amid; in der Wärme wird es absorbirt, und es entstehen zwei Verbindungen: die eine, unlöslich in Aether, hat die Formel $C_4 H_{12} N_2 O_2 Cl$, und die andere, löslich in Aether, ist annäherungsweise durch $C_4 H_8 NO_2 Cl$ ausdrückbar. Die erstere Verbindung ist zweifelsohne salzsaures Acetamid $(C_2 H_3 O . NH_2)_2 HCl$.

Hr. R. Warrington theilte aus einer grösseren Abhandlung einiges über die Fabrikation und analytische Werthbestimmung von Citronen- und Weinsteinsäure mit.

---

## 249. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 177. Heft 1.)

Pebal, L. Untersuchungen über Unterchlorsäure und Euchlorin. S. 1.
Vierordt, K. Die Anwendung der quantitativen Spectralanalyse bei den Titrirmethoden. S. 31.
Demole, Eugen. Reaction des Aethylenbromids auf verdünnten Alkohol in Gegenwart der essigsauren Glycoläther. S. 45.
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:
Hayduck, M. Ueber eine neue Amidosulfotoluolsäure. S. 57.
Limpricht, H. Ueber die Nitrosulfobenzolsäuren. S. 60.
Derselbe. Ueber die Amidosulfobenzolsäuren. S. 79.
Berndsen, A. $\alpha$-Amidosulfobenzolsäure. S. 82.
Berndsen, A. und Limpricht, H. $\gamma$-Amidosulfobenzolsäure. S. 98.
Erlenmeyer, E. und Sigel, O. Ueber die Hydroxycaprylsäure (Octylactinsäure) und deren Nitril und Amid. S. 102.
Dieselben. Ueber die Entstehungsweise der Amidocaprylsäure. S. 111.

### II. Journal für praktische Chemie.

(Bd. XI, No. 6, 7, 8.)

Thomson, Julius. Thermochemische Untersuchungen: XVI. Ueber Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium. XVII. Ueber das Quecksilber und seine Verbindungen. S. 283.
Drechsel, Edmund. Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids. S. 284.
Neubauer, C. Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure (zweite Abhandlung). S. 354.
Loew, Oscar. Zur Lehre von den katalytischen Erscheinungen. S. 372.
Janovsky, J. V. Zur Kenntniss des Cronstedtis von Pribram. S. 378.
Erklärung von H. Kolbe.

### III. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 216. Heft 2 und 3.)

Rammelsberg. Verhalten des übermangansauren Kali's beim Glühen und gegen ätzende Alkalien. S. 161.

## IV. Archiv der Pharmacie.

(Mai 1875.)



## V. Neues Repertorium der Pharmacie.

(Band XXIV, Heft 4.)

## VI. Comptes rendus.

(No. 19, 20, 21, 22.)



## VII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 11.)



## VIII. Journal of the Chemical Society.

(Mai 1875.)



## IX. Moniteur scientifique (Quesneville.)

(1875, Juin.)

Kommerer, H. Manière de découvrir la présence de l'acide nitreux et de l'acide nitrique dans l'au. p. 522.
Pouchet, A. G. Revue des méthodes d'analyse des produits industriels. p. 527.
Essai des alliages employés pour caractères d'imprimerie, — Alliages pour métal blanc, métal d'Alger, etc. p. 527.
Bobierre, Ad. Abservations sur l'analyse des matières azotées employées comme engrais. p. 582.
Jean, F. Note sur une nouvelle méthode de dosage par les liqueurs titrées. p. 586

## X. Bulletin de la société industrielle de Rouen.

(8ième année No. 1.)

Rhem, F. Note sur la Gomme de l'Inde. p. 17.
Clouet, J. Études sur l'altération de quelques substances alimentaires. p. 28.
Houzeau, Aug. Azotimètre pour le titrage des engrais. p. 29.
Witz, G. Note sur la cause de „piqûres", sur les tissus colorés avec l'oxyde ferrique. p. 48.

## XI. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(5e Jrg. No. 7.)

Gunning. Ammonia-en phosphorzuur-verbindingen in bodenwater.
Franchimont. Over een gekristalliseerd acetyl-peroxyd hydraat.
Huizinga. Een toestel voor dialyse.
Dibbits. Over de betrekkelijke vochtigheid van lichtgas.
Gunning. Over de vorming van melasse by de fabricatie van beetwortelsuiker.

## XII. Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.

(T. XX, No. 1 et 2.)

Schmidt, C. Études hydrologiques: VI. La mer d'Aral et la mer Caspienne. VII. La Dwina et la Mer Blanche. p. 180.

## XIII. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. IV.)

Schiff, Ugo. Intorno all'idrato di cloro. p. 181.
Schiff, Ugo. Azione dell'anilina sulla dicloridrina. p. 184.
Mercadante, M. Sulla presupposta trasformazione dell'asparagina delle leguminose in un albuminoide. p. 187.

## XIII. Annales de Chimie et de Physique.

(Sér. V. Tom. IV. Fevr. 1875.).

Berthelot. Principes généraux de la thermochimie.
Rossetti. Nouvelles études sur le courant des machines électriques.
Leclerc. Recherches sur la germination.
Moutier, J. Sur la loi élémentaire des actions électrodynamiques.

## Berichtigungen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| No. 6 | Seite 420, | Zeile 1 | v. o. | lies: „Millon“ statt: „Milbou.“ |
| No. 10, | - 723, | - 22 | v. o. | lies: „Baeyer“ statt: „Berger.“ |
| - | - 725, | - 11 | v. u. | lies: „in alkoholischer Natron- oder Kalilösung; in alkoholischem Ammoniak mit rother Farbe“ statt: „in alkoholischem Ammoniak.“ |
| - | - 726, | - 9 | v. u. | lies: „$C_{16}H_{14}N_2$“ statt: „$C_{18}H_{14}N_7$.“ |
| - | - 727, | - 9 | v. o. | lies: „Staatsapotheker“ statt: „Staatsapother.“ |
| - | - 729, | - 1 | v. o. | lies: „5 Grm. Tyrosin“ statt: „Tyrosin.“ |
| - | - 729, | - 7 | v. o. | lies: „benutze“ statt: „benutzte.“ |

Nächste Sitzung: Montag, 28. Juni.

## Sitzung vom 28. Juni 1875.

**Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.**

---

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. F. Klein, Fabrikbesitzer in Ober-Ingelheim bei Mainz,

Ernst Freiherr von Bibra, Chemisches Laboratorium der Industrieschule in Nürnberg,

E. Buckney, Poppelsdorfer Allée 96 in Bonn.

Der Präsident theilt mit, dass Hr. Wöhler die Güte gehabt hat, seine Zustimmung zur Veröffentlichung der in der letzten Sitzung verlesenen Erinnerungen aus seinem Leben zu ertheilen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Josiah Cooke: *Melanosiderite, a new mineral species. — On two new varieties of Vermiculites.* (Vom Verf.; Sep.-Abdr. aus: *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences.*)

J. O. Bergstrand: *Bidrag till Kännedomen om de Svenska Akerjordarternas Absorptionsförmåga.* Upsala 1875. (Von Hrn. Prof. Cleve.)

A. E. Ekstrand: *Retén och några dess Derivater.* Upsala 1875. (Von Hrn. Cleve.)

J. L. Ekman: *Om Terebinsyrans salter, Amider och Eterarter.* Stockholm 1861. (Von Hrn. Cleve.)

B. Santesson: *Om några af metallen Niobiums föreningar.* Upsala 1875. (Von Hrn. Cleve.)

Polytechnisches Notizblatt. No. 12 u. 13.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 24, 25.
Deutsche Industriezeitung. No. 24, 25.
Journal für praktische Chemie. No. 9, 10.
Centralblatt für Agriculturchemie. Heft VI (Juni).
*Journal of the Chemical society. June.*
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 8.
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 12.
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 17. 18.
*Revue scientifique.* No. 51.
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. No. 5.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 4.
*Comptes rendus.* No. 23, 24.

---

## Jugend-Erinnerungen eines Chemikers.

Das medicinische Examen in Heidelberg war glücklich überstanden und am 2. September 1823 war ich zum Doctor der Medicin promovirt worden. Ich sollte practischer Arzt werden, wozu ich auch alle Neigung hatte, und sollte mich nun dazu durch den Besuch grösserer Hospitäler vorbereiten. L. Gmelin aber meinte, ich solle es machen wie er, die unsichere Medicin aufgeben und bei der Chemie bleiben, mit der ich mich, selbst während des unausgesetzten Besuchs der drei Kliniken, fortwährend noch beschäftigt hatte. Auf seinen Rath fragte ich bei Berzelius an, ob er mir gestatten wolle, in seinem Laboratorium zu arbeiten. Ich erhielt die freundlichste Zusage; ich war ihm schon bekannt durch einige Arbeiten, die in Gilbert's Annalen publicirt waren und die er in seinem Jahresbericht ausführlich besprochen hatte. Noch in demselben Monat reiste ich von Frankfurt nach Lübeck; denn der schwedischen Sprache noch unkundig und auch aus ökonomischen Rücksichten hatte ich beschlossen von Lübeck nach Stockholm zur See zu gehen. Nur ein kleines Segelschiff lag für Stockholm im Hafen. Der Capitän verstand sich dazu mich mitzunehmen, aber erst in drei Wochen, weil er nicht früher volle Ladung habe. Indessen wurden nach und nach 6 Wochen daraus. Diesen Zeitverlust würde ich wohl nicht ertragen haben, hätte ich hier nicht den durch seine Reisen auf Island und im Ural bekannten originellen Mineralienhändler Menge gefunden, in dessen Lager ich meine mineralogische Liebhaberei täglich befriedigen konnte. Ich kannte ihn schon von Frankfurt her, wo ich bei ihm, wenn er zur Messe kam, gegen den in der Nähe vorkommenden Hyalith andere Mineralien eintauschte, bei welcher Gelegenheit er mich auch einmal Göthe vorstellte, als dieser sein Lager besah und, wie ich mich wohl erinnere, eine prächtige Stufe Kupferlasur von Chessy bei ihm kaufte. Ein besonders glücklicher Umstand für die sonst verloren gewesene Zeit war aber, dass ich durch Menge mit dem Apotheker Kindt bekannt wurde, einem liebenswürdigen Manne, der mit wissenschaftlicher Bildung das lebhafteste Interesse für alle Naturwissenschaften verband und mit dem ich später bis zu seinem Tode im freundschaftlichsten Verkehr geblieben bin. In den letzten 3 Wochen bei ihm wohnend konnte ich seine Bibliothek benutzen, und sein chemischer und physikalischer Apparat gab Anlass zur Ausführung mannigfaltiger Experimente. Unter anderem kamen wir sogar auf den kühnen Einfall, Kalium nach dem kürzlich von Brunner angegebenen Verfahren darzustellen und dazu, statt einer Retorte von Schmiedeeisen, eine der eisernen Büchsen anzuwenden, in denen das Quecksilber im Handel

vorkommt. Als Hals diente ein knieförmig gebogenes Stück Flintenrohr, das einfach in das in einem eisernen Mörser enthaltene Steinöl tauchte. Der in der Waschküche roh aufgebaute Ofen gab vortreffliche Hitze und bald hatten wir das grosse Vergnügen, blanke Kaliumkugeln in das Steinöl fallen zu sehen. Auch eine zweite Operation gab eine so reiche Ausbeute, dass ich eine für damals grosse Menge für Berzelius mitnehmen konnte, was nachher für dessen Versuche über die Isolirung des Siliciums, des Bors und Zirconiums von wesentlichem Einfluss geworden ist. — Hier sah ich auch zum ersten Mal Mitscherlich, der von einem Besuch bei Berzelius zurückkehrte.

Endlich war das Schiff segelfertig, am 23. October fuhr es nach Travemünde und am 25. schiffte ich mich hier ein. Die Fahrt wurde sehr stürmisch, die See ging fortwährend sehr hoch und das Schiff lag entsetzlich auf der Seite. Dennoch war ich der einzige von den fünf Passagieren, der nicht seekrank wurde. Schon am vierten Tage sah man den Leuchtthurm von Landsort, wo der Lootse an Bord kam, um das Schiff in dieser äusserst stürmischen, schwarzen Nacht den gefährlichen Weg zwischen den zahlreichen kleinen Inseln und Klippen bis Dalarö zu führen, wo es vor Anker ging. Selbst der alte Capitän sagte, es sei dies die ängstlichste Fahrt gewesen, die er in seinem Leben gemacht habe. Dalarö ist ein an der felsigen Küste gelegenes kleines Fort, von wo aus man, zur Ersparung des langen Seewegs durch die Scheeren, zu Lande nach Stockholm zu gehen pflegt. Als ich nach Erledigung der Passangelegenheit vermittelst eines Dolmetschers, eines alten Soldaten, nach den schuldigen Gebühren fragte, erwiederte der alte Commandant, dass er für die Wissenschaft und seinen berühmten Landsmann Berzelius eine zu hohe Achtung habe, als dass er von Einem etwas nehmen sollte, der seiner Studien wegen eine so weite Reise mache. Nachdem ich den grössten Theil meines Proviants, der wegen der wahrscheinlich langen Dauer einer Fahrt in so später Jahreszeit für wenigstens drei Wochen berechnet war, unter die Schiffsmannschaft vertheilt hatte, fuhr ich, versehen mit Anweisungen von dem gefälligen Commandanten, auf einem offenen Kärrchen in fortwährendem Regen nach Stockholm, wo ich in der Nacht ankam und nach vielem Hin- und Herfahren endlich in einem sogenannten Keller Aufnahme fand; eigentliche Gasthäuser gab es damals nicht.

Kaum konnte ich am folgenden Morgen die Zeit erwarten, die ich für den Besuch bei Berzelius für schicklich hielt. Er wohnte im Hause der Akademie der Wissenschaften, deren beständiger Secretär er bekanntlich war. Ein Student der Medicin, dessen Bekanntschaft ich beim Abendessen gemacht hatte und mit dem ich mich, weil er weder deutsch noch französisch sprach, lateinisch zu verständigen

suchte, zeigte mir den Weg. Mit klopfendem Herzen stand ich vor Berzelius' Thür und zog die Schelle. Ein sauber gekleideter, stattlicher Mann von blühendem Ansehen öffnete. Es war Berzelius selbst. Er hiess mich freundlichst willkommen, sagte, dass er mich schon längst erwartet habe und liess sich von meiner Reise erzählen, natürlich Alles in deutscher Sprache, deren er so mächtig war, wie der französischen und der englischen. Als er mich in sein Laboratorium führte, war ich wie in einem Traume, wie zweifelnd ob es Wirklichkeit sei, mich in diesen classischen Räumen und so am Ziele meiner Wünsche zu sehen. Er nahm mich gleich an diesem ersten Tage nach dem Carolinischen Institut mit, wo er für die Medicin Studirenden die Vorlesungen über Chemie zu halten hatte, an denen aber auch Officiere und mehrere seiner Freunde Theil nahmen, und die auch ich nachher regelmässig besuchte, um zunächst mein Ohr an die Sprache zu gewöhnen. Ich hatte dabei Gelegenheit Berzelius' Ruhe und Klarheit im Vortrag und seine Geschicklichkeit im Experimentiren zu bewundern. In diesem Institut befand sich auch das öffentliche Laboratorium für die Mediciner, dem Mosander vorstand.

Gleich am folgenden Tage fing ich an zu arbeiten. Ich bekam für meinen alleinigen Gebrauch einen Platintiegel, eine Waage mit Gewichten, eine Spritzflasche, und musste mir vor Allem ein Löthrohr anschaffen, auf dessen Anwendung Berzelius grossen Werth legte. Auch Weingeist für die Lampen und Oel für den Glasblasetisch hatte man sich auf eigene Kosten zu halten: die gewöhnlichen Reagentien und Geräthschaften waren gemeinschaftlich; aber z. B. Blutlaugensalz war nicht in Stockholm zu haben, ich musste es mir von Lübeck kommen lassen. Ich war damals der einzige im Laboratorium; vor mir waren Mitscherlich und H. und G. Rose dagewesen, nach mir kam Magnus. Es bestand aus zwei gewöhnlichen Zimmern mit höchst einfacher Einrichtung; man sah darin weder Oefen noch Dampfabzüge, weder Wasser- noch Gasleitung. In dem einen standen zwei gewöhnliche lange Arbeitstische von Tannenholz; an dem einen hatte Berzelius seinen Platz, an dem anderen ich den meinigen. An den Wänden standen einige Schränke mit den Reagentien, in der Mitte die Quecksilberwanne und der Glasblasetisch, letzterer unter einem in den Stubenofen-Schornstein mündenden Rauchfang von Wachstaffet. Ausserdem befand sich darin die Spülanstalt, bestehend aus einem Wasserbehälter von Steinzeug mit Hahn und einem darunter stehenden Topf, wo täglich die gestrenge Anna, die Köchin, die Gefässe zu reinigen hatte. In dem anderen Zimmer befanden sich die Waagen und einige Schränke mit Instrumenten und Geräthschaften; neben an noch eine kleine Werkstatt mit einer Drehbank. In der nahen Küche, in der Anna das Essen bereitete, stand ein kleiner, selten gebrauchter Glühofen und das fortwährend geheizte Sandbad.

Die erste Analyse, die Berzelius mich vornehmen liess, war die eines neuen Zeoliths. Auch machte er sie eigentlich selbst, um mir die Methode und alle die kleinen Handgriffe zu zeigen, die ihm eigenthümlich waren. Nachher bekam ich Lievrit, dessen Analyse ich zur Prüfung meiner Beharrlichkeit so oft wiederholen musste, bis ich stimmende Resultate bekam. Hatte ich flüchtig gearbeitet und sie stimmten nicht, so pflegte er zu sagen: „Doctor, das war geschwind, aber schlecht". Später beschäftigte mich die Analyse einer neuen Art von Orthit, den ich auf der zu Stockholm gehörenden Insel Skepsholmen gefunden hatte, wo er beim Sprengen von Granitfelsen in Menge und zwar nicht in Strahlen, sondern in rundlichen Massen zum Vorschein gekommen war. Mit besonderem Interesse stellte ich nebenher Selen und Lithion dar, da ich diese Körper noch nicht kannte. Die Analyse des Wolframs unter Anderem führte mich auf die kleine Arbeit über einige neue Wolfram-Verbindungen; besonders aber waren es die Untersuchungen über die Cyansäure, die ich wieder aufnahm, und für die sich Berzelius sehr interessirte. Er zeigte mir zu meiner grossen Befriedigung, was er in seinem Jahresbericht über meine früheren Versuche über diese Säure gesagt hatte, und liess sich darüber aus, wie die Existenz derselben viel zur grösseren Wahrscheinlichkeit der Chlortheorie beigetragen habe. Auch war ich überrascht, ihn, den seitherigen standhaften Vertheidiger der alten Ansicht, jetzt stets von Chlor statt oxydirter Salzsäure reden zu hören. Als einstens Anna beim Reinigen eines Gefässes bemerkte, es rieche stark nach oxydirter Salzsäure, sagte Berzelius: „Hör' Anna, Du darfst nun nicht mehr sagen oxydirte Salzsäure, sondern musst sagen Chlor, das ist besser".

Ich war so glücklich in der Zeit bei ihm zu sein, als er noch in voller Kraft mit den schönen Arbeiten über die Flussäure, das Silicium, das Bor, das Zirconium u. s. w. beschäftigt war. Es war für mich sehr instructiv, sie in ihrem einzelnen Verlauf verfolgen und selbst ihm in der Beschaffung des Materials behülflich sein zu können, so z. B. bei der Darstellung des Kaliums nach dem Lübecker Verfahren, wozu er bald nach meiner Ankunft in der Münze einen Ofen hatte bauen und die bekannte Vorlage machen lassen. Bei wiederholten Operationen bekamen wir Quantitäten von Kalium, wie sie wohl noch nie dargestellt worden waren. Reine Kalilauge zu den Analysen bereiteten wir damals durch Verbrennung von Kalium auf Wasser. — Berzelius war in der Regel heiter und pflegte auch während des Arbeitens sich zu unterhalten oder allerlei Spässe zu erzählen, wie er denn auch über eine lustige Anekdote recht herzlich lachen konnte. War er schlechter Laune und hatte geröthete Augen, so war ein Anfall seiner periodischen Migräne vorauszusehen, bei der er sich dann einschloss und sich Tage lang, ohne etwas zu geniessen, nicht sehen liess. Eine

neue Beobachtung machte ihm stets grosses Vergnügen, und mit freudigen Augen pflegte er mir dann zuzurufen: „Hören Sie Doctor, da habe ich etwas recht Curioses gefunden."

Von Berzelius in verschiedenen ihm befreundeten Familien eingeführt, fehlte es mir nicht an geselligen Erholungen, zumal er auch bei sich selbst in seiner eleganten Wohnung nicht selten kleine Gesellschaften von Freunden mit ihren Damen sah, wobei er den unterhaltendsten Wirth zu machen verstand. Als eine der interessantesten Erinnerungen der Art bleibt mir eine physikalisch-chemische Abendunterhaltung, die auf den Wunsch des Kronprinzen, des nachherigen Königs Oscar I. bei Berzelius in dem grossen Saal der Akademie statt fand. Zwei Tage lang dauerten die Vorbereitungen dazu, und für die Art der Experimente und die Ordnung, in der sie vorgenommen werden sollten, hatte Berzelius ein besonderes Programm geschrieben. Gegen 8 Uhr fand sich die hohe Gesellschaft ein, der Kronprinz mit seiner schönen Gemahlin, die Königin Mutter und ein grosses Gefolge von Hofdamen und Hofherren, die alle bis gegen Mitternacht blieben. Drei grosse Elektrisirmaschinen mit den zugehörigen Apparaten und Spielereien, eine Luftpumpe mit Zubehör, Apparate mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas gefüllt etc., waren aufgestellt. Berzelius, in grosser Uniform, aber in der hohen Umgebung so ungenirt wie zu Hause, erklärte, meist in französischer Sprache, die Experimente, die von Mosander und mir, seinen Assistenten, unter Beihülfe eines Mechanikus ausgeführt wurden. Wir hatten dabei Gelegenheit, die guten Kenntnisse des Kronprinzen, seinen klaren Verstand und sein lebhaftes Interesse für die Naturwissenschaften zu bewundern. Mit vollem Verständniss folgte er den Erscheinungen und Erklärungen, und aus seinen Bemerkungen war zu ersehen, dass er den Cursus der Chemie, den ihm früher Berzelius vorgetragen hatte, nicht vergessen hatte.

Zu Hause verwendete ich die langen Winterabende meist mit dem Studium der Sprache, mit Uebersetzung von Berzelius' Abhandlungen für Poggendorff's Annalen und von Hisinger's mineralogischer Geographie, zu der mir der Verf. das Manuscript geschenkt hatte. Zuweilen behielt mich Berzelius des Abends bei sich, wobei einstens die Rede auf seine Reisen in Frankreich und England kam, auf Gay-Lussac, Thenard, Dulong, Wollaston, H. Davy und die anderen damaligen Notabilitäten in der Wissenschaft, auf deren Schultern wir vergesslichen Epigonen jetzt stehen, die er alle persönlich kennen gelernt hatte und deren Persönlichkeiten er auf das Lebendigste zu characterisiren verstand. Am höchsten in seiner Achtung und Verehrung standen bei ihm Gay-Lussac und Humphry Davy, von welchem letzteren er stets mit Bewunderung seines grossen Genies sprach. Mit allen stand er in Correspondenz. Ihre Briefe

verwahrte er wohl geordnet in Mappen. Mit Vergnügen benutzte ich die Erlaubniss, sie zu lesen, wie er mir denn auch später seine interessanten Reise-Tagebücher zu lesen gab, in denen er seinen Aufenthalt in Paris und London ausführlich beschreibt. Auch das Besehen seiner Mineralien-Sammlung stand mir frei, die darum noch von besonderem Interesse war, dass sie grossentheils aus Geschenken berühmter Mineralogen, darunter besonders Hauy's, bestand. Mit grösster Liberalität schenkte er mir schöne Exemplare der merkwürdigsten Mineralien, die von den berühmten Funden in der Nähe von Fahlun herstammten.

Im März fand die öffentliche Sitzung (Högtidsdag) der Akademie mit grosser Feierlichkeit statt, in der Berzelius mit sehr verständiger Auswahl einen Auszug aus seinem Bericht über die Arbeiten des verflossenen Jahres vortrug. Zur Abfassung dieser Jahresberichte verwendete er, mit Unterbrechung aller Laboratoriumsarbeiten, unausgesetzt stets mehrere Wochen. Umgeben von Haufen von Journalen brachte er den ganzen Tag am Schreibtisch zu.

Endlich war der Frühling gekommen, die Tage wurden immer länger, ich konnte die Abende zu kleinen Excursionen in die Umgegend verwenden, gewöhnlich mit den Freunden Mosander und den Brüdern Retzius (Anders dem Physiologen und Carl dem Mineralogen), und lernte erst jetzt die wunderbar schöne Lage von Stockholm mit seinem mit Schiffen erfüllten Hafen und seinen Inseln kennen. Den ersten Mai, der als allgemeines Volksfest gefeiert wird, brachten wir unter den alten Eichen im Thiergarten, den letzten in dieser Breite, zu; alle Welt strömte dahin, auch der König (Bernadotte) und der Kronprinz zu Pferd, gefolgt von einer Reihe von Wagen mit dem übrigen Hof. Einen weiteren Ausflug machte ich mit Palmstedt, dem alten Freund von Berzelius und Uebersetzer der ersten Ausgabe seines Lehrbuchs, nach der am Mälarsee gelegenen chemischen Fabrik in der Nähe des alten Schlosses Gripsholm, an der Berzelius betheiligt war und die ihm zur Entdeckung des Selens Veranlassung gegeben hat. Von da ritt ich nach dem einige Meilen entfernten Eisenwerk Aker, in dessen Nähe ein Bruch von weissem, krystallinischem Kalkstein liegt, berühmt durch die darin vorkommenden grossen, hellblauen Spinelle, von denen ich einen grossen Sack voll sammelte. Zu meinen liebsten Erinnerungen gehört ferner eine kleine, sehr heitere Reise nach Utö in Gesellschaft von Berzelius, Hisinger, Arfvedson und C. Retzius. Diese, etwa zwei Meilen von der Küste entfernte Ostsee-Insel ist bekannt durch ihre reichen Eisengruben und als erste Fundstätte des Petalits und Spodumens, in denen nachher Arfvedson in Berzelius' Laboratorium das Lithion entdeckte. Zu Dalarö, wo ich den guten Commandanten leider nicht mehr am Leben fand, wurde übernachtet. Um 5 Uhr am folgenden Morgen

segelten wir auf einem kleinen Boot bei günstigem Wind und sonnigem Himmel nach der Insel. Nachdem wir den Director der Gruben begrüsst hatten, gingen wir diese schauerlichen Schlünde zu besehen, und begannen dann die Jagd auf Spodumene, Petalite, rothe und blaue Turmaline, Apophyllite, Datholite etc. Die beiden ersteren waren in grosser Häufigkeit und in grossen Blöcken zu finden, so dass wir nach wenigen Stunden drei grosse Kisten voll gesammelt hatten; am seltensten war der rothe Turmalin und der schön krystallisirte Datholith. Nach einem stärkenden Mittagessen bei dem Director fuhren wir bei ziemlich hoher See nach Dalarö zurück, wo wieder eine durch Wanzen und durch Berzelius' ungeheures Schnarchen ziemlich gestörte Nacht zugebracht wurde. Der schönste Morgen begünstigte unsere Rückfahrt durch die frischen Laub- und Fichtenwälder, durch die ich vor 8 Monaten im dichtesten Regen gekommen war.

Bald nachher wurden die Arbeiten im Laboratorium geschlossen und Anstalten zum Abschied von Stockholm gemacht. Berzelius hatte nämlich Alexander Brongniart versprochen, auf der geologischen Reise, die er in diesem Sommer mit seinem Sohne Adolph, dem Botaniker, in Schweden und Norwegen zu machen beabsichtigte, deren Begleiter und Führer zu sein. Die Einladung, mich an dieser Reise zu betheiligen, nahm ich mit Freuden an. Brongniart's sollten Ende Juli in Schweden ankommen und Berzelius wollte in Helsingborg mit ihnen zusammentreffen. Es wurde verabredet, dass ich zuvor nach Fahlun reisen und auf dem Landgute Hisinger's Berzelius treffen und mit diesem nach Helsingborg fahren sollte.

Mein Reisegefährte nach Fahlun war der humorvolle C. Retzius. Unser Fuhrwerk war ein kleiner Wagen ohne Verdeck mit nur einer Sitzbank, hinter welcher unser kleines Gepäck lag und eine Kiste mit Papier zum Einpacken von Mineralien stand. Auf dieser sass der begleitende Skutsbonde (Pferdebauer oder Postillon), denn wir fuhren selbst und Extrapost, und wechselten auf jeder Station die Pferde, was damals in Schweden die übliche und wenig kostbare Art zu reisen war. Am 1. Juli Abends nach 9 Uhr fuhren wir von Stockholm ab, indem wir auch die fast taghellen Nächte zur Reise benutzten, besuchten am folgenden Morgen die Hüttenwerke zu Sala, setzten in der schönen Gegend von Hedemora über den grossen Dalelf, und erblickten am zweiten Morgen von einer Anhöhe aus die alte Bergstadt Fahlun mit ihren vielen Grubenhalden, ihren schwarzen Schlackenbergen, ihren durch die ewigen Röstdämpfe geschwärzten, hölzernen Häusern und den beiden rothen Kirchen mit grün corrodirten Kupferdächern. Durch Berzelius' Empfehlungen wurden wir von den Berg- und Hüttenbeamten sehr freundlich aufgenommen und bekamen Alles zu sehen, was für uns Interesse hatte. Zunächst besahen wir die grosse Pinge, diesen colossalen, gegen 300 Fuss tiefen, Schwindel

erregenden Abgrund, der vor mehreren Jahrhunderten durch Einsturz ungeheurer Grubengebäude entstanden ist. Wir stiegen auf den Boden desselben hinab und fuhren von da in die grosse Kupfergrube ein bis zu einer Tiefe von ungefähr 700 Fuss. Sie ist die grösste in Schweden, ihre alten Privilegien wurden schon im 14. Jahrhundert erneuert. Wir kamen durch mehrere jener ungeheuren Räume, entstanden durch Ausbringung des Erzes (hauptsächlich Kupfer- und Schwefelkies und silberhaltiger Bleiglanz), das hier auf eigenthümliche Weise in stockförmigen Lagern von ungewöhnlicher Mächtigkeit vorgekommen ist. Diese Räume werden zuweilen zu unterirdischen Gastereien benutzt, und der eine, worin sich Tische und Bänke befinden, dient als Rathssaal. Nachdem wir auf der Halde der Erikmattsgrube eine Menge der schönen Zinkspinelle (Gahnite) gesammelt hatten, besuchten wir die durch Berzelius' mineralogisch-chemischen Untersuchungen berühmt gewordenen Stellen, die unter den Namen Finbo und Broddbo bekannt sind, und wo Berzelius und Gahn 1814 eine Reihe merkwürdiger Mineralien, die colossalen Berylle und Topase, Tantalite, Gadolinite, Orthite etc. entdeckt hatten. Finbo ist nur ein kleiner Granitbruch, und mit Broddbo bezeichneten sie damals nur einen grossen Granitblock, der unter einer Menge ähnlicher erratischer Blöcke auf einem langen, durch die Röstdämpfe absolut vegetationsleeren, wüsten Hügel lag und zufällig gesprengt wurde. An beiden Stellen fanden wir noch manche Stücke jener Mineralien, die mitgenommen zu werden verdienten.

Nach einem fünftägigen Aufenthalt zu Fahlun fuhren wir nach Skinskatteberg, Hisinger's Landgut, wo wir nach einer Tages- und einer Nachtfahrt Nachmittags ankamen und Berzelius trafen. Der alte joviale und originelle Hisinger, höchst verdient um die Geognosie, Mineralogie und Botanik von Schweden, und durch die Liberalität, mit der er Berzelius zu Anfang seiner Studien unterstützt hat, lebte hier als sehr vermögender Mann (Brukspatron) auf einer wahrhaft fürstlichen Besitzung, umgeben von den prächtigsten Baumgängen, Gartenanlagen und grossen Eisenwerken. Wir verlebten hier fast eine Woche lang sehr angenehme und bequeme Tage, beschäftigt zum Theil mit Besichtigung der Sammlungen, mit Löthrohr-Prüfungen unbekannter Mineralien und mit Vorlesen meiner Uebersetzung von Hisinger's Mineral-Geographie. In Gesellschaft von Berzelius und Hisinger machten wir eine Excursion nach den einige Meilen entfernten Gruben bei Riddarhydda, unter denen die Bastnäsgrube als einziger Fundort des Cerits berühmt ist. Auf der Halde dieser schon damals verlassenen Kupfergrube sammelten wir bei brennender Sonnenhitze Hunderte der ausgezeichnetsten Stufen von Cerit und Cerin. Eine ganze Kiste voll, nebst Fahluner und Utöer Mineralien, expedirte ich nach Lübeck für Kindt und Menge.

Mitte Juli wurde die Reise nach Helsingborg angetreten; ich mit Berzelius in dessen eigenen Wagen, Retzius in dem alten Wägelchen. In Köping, Scheele's letztem Wohnort, trennte er sich von uns, um nach Stockholm zurückzukehren. Unsere Reise, vom schönsten Sommerwetter begünstigt, durch die fruchtbaren Gegenden und frischen Wälder von Ostgothland, konnte nicht angenehmer sein. Berzelius in der heitersten Laune war gesprächig und auf die interessanteste Weise unterhaltend durch Erzählung von Begebnissen aus seinem Leben. Wir fuhren die Nächte hindurch, besuchten das kleine Mineralbad Porlakälla, dessen Besitzer seine Erkenntlichkeit dafür, dass Berzelius durch seine Analyse des Wassers den Ruf dieses Bades gegründet hatte, durch ein uns sehr willkommenes Frühstück zu erkennen gab; hielten ferner bei der Mineralquelle zu Medevi an, wo Berzelius einstens zweiter Badearzt gewesen war: sahen bei Nykyrka Bergmann's Grab und übernachteten zu Motala am Wetternsee, wo die grossen Schleussen am Götha-Kanal besehen wurden. In dem Dorfe Roklösa, in einer der schönen Gegenden Ostgothlands, verweilten wir einige Stunden bei dem ehrwürdigen Pfarrer Ek, einem Geschwisterkind von Berzelius, der mir das Kirchenbuch zeigte, in dem Berzelius' Geburt eingetragen war (20. August 1779). Er war übrigens nicht hier, sondern in dem nahen Dorfe Wäfversunda geboren, dessen Kirchthurm wir sehen konnten.

Entlang dem grossen Wetternsee weiter fahrend, kamen wir über Jönköping nach Schonen und erblickten am 7. Reisetage den Sund und Helsingborg. — Die Brongniart waren noch nicht angekommen, wir mussten hier noch 5 Tage auf sie warten. Wir verbrachten die Zeit mit Spaziergängen am Sund mit seinen zahllosen, segelnden Schiffen, beschäftigten uns, wie schon unterwegs, mit der Revision der ersten, so fehlerhaften Uebersetzung von Berzelius' Lehrbuch, und besuchten wiederheit Ramlösa, einen nahe gelegenen Mineralbrunnen, wo Berzelius viele Bekannte traf, den Physiker Baron Wrede, den Leibarzt des Königs, Dr. Edholm, den Badearzt Munk af Rosensköld, die Professoren Nilson und Agardh aus Lund u. A., die sich alle beeiferten, Berzelius gefällig zu sein und durch Einladungen und Gastereien zu ehren.

Unterdessen hatte ein Reisender die Nachricht gebracht, dass Humphry Davy in Götheborg sei und dass sich ein Brief von ihm an Berzelius auf der Post befinden müsse. So war es in der That. In diesem Briefe, dessen Anrede: „My dear Sir and very honoured brother in science" lautete, zeigte Davy Berzelius an, dass er in Norwegen gelandet sei, in Götheborg Berzelius' Reise nach Helsingborg erfahren habe und sich nun freue, ihn in einigen Tagen zu treffen. — Wir sassen vor der Thür des Gasthauses beim Kaffee, als ein Wagen mit drei Herren angefahren kam; der eine war ein kleiner,

ältlicher, magerer Mann mit sehr lebhaftem Gesichtsausdruck, der zweite ein sehr schöner junger Mann mit blühender Gesichtsfarbe, der dritte eine etwas corpulente Gestalt mit zwei kleinen Orden. Der erste war Alexander Brongniart, der zweite sein Sohn Adolph und der dritte Oersted. Kaum angekommen, wurde der alte Brongniart durch die Ankunft eines von Paris nach Stockholm eilenden Couriers in grosse Unruhe versetzt; denn, vermuthend, dass jener die Nachricht von dem Tode des Königs (Ludwig XVIII.) zu überbringen habe, befürchtete er, dass der Regierungswechsel auf seine Verhältnisse in Paris Einfluss haben könne. Dem Courier sich nähernd, fragte er: „*Monsieur, le roi est-il mort?*“ — „*Monsieur*“, antwortete dieser, „*vous savez, un courier est sourd, aveugle et muet.*“ Der König war wirklich todt, wie die bald darauf durchreisenden Söhne des Marschalls Ney bestätigten, die ohne alle Begleitung nach Stockholm reisten, um hier in die Artillerie einzutreten. Sie brachten für Berzelius Briefe von Dulong und Biot und das Portrait von Berthollet mit.

Davy wurde nun noch zwei Tage vergebens erwartet. Länger hielt es der lebhafte, ungeduldige alte Brongniart nicht aus, der für die ganze Reise eine bestimmte Zeit festgesetzt hatte, und fuhr daher, versehen mit Instructionen von Berzelius, mit seinem Sohne nach Lund voraus. Er hatte auf der ganzen Reise seinen schweren, meist 3 oder 4 Pferde erfordernden Pariser Wagen mit sich, der von seinem Bedienten Anton, einem ehrlichen Elsasser, gefahren wurde. — Auch der geistreiche Oersted, der damals nicht ahnte, welche epochemachende Anwendung seine erst kürzlich gemachte, schon wissenschaftlich so folgenreiche Entdeckung finden würde, konnte nicht länger bleiben und war auf der Rückfahrt schon weit im Sund, an den wir ihn begleitet hatten, als wir, noch am Strande, endlich die Meldung von Davy's Ankunft erhielten. Berzelius suchte ihn sogleich in dem andern Gasthause auf, ich ihn begleitend in der grössten Spannung, den Mann zu sehen, dessen grosse Entdeckungen schon so lange der Gegenstand meiner Bewunderung gewesen waren. Er bewillkommnete Berzelius sehr freundlich und entschuldigte seine Verspätung mit seinem Vergnügen am Lachsfang, von dem er sich in Halmstad nicht habe trennen können. Mir sagte er einige ermuthigende Worte, als ich ihm als junger Chemiker vorgestellt wurde, und nach einer halbstündigen, lebhaften Unterhaltung mit Berzelius, abwechselnd englisch und französisch, verabschiedeten wir uns, da Davy noch an demselben Abend nach Kopenhagen reisen wollte, wo er übrigens, wie wir später erfuhren, sich weder um Chemie noch Physik bekümmerte, sondern mit Forchhammer auf die Schnepfenjagd ging. Wir unsrerseits fuhren noch in derselben Nacht in strömendem Regen nach Lund, wo wir am folgenden Morgen ankamen und von Brongniart's und den beiden rühmlichst bekannten Naturforschern Nilson

und Agardh empfangen wurden. Nachdem die ersteren die für sie sehr wichtigen Sammlungen durchstudirt hatten, ging die Reise südwärts weiter unter Führung von Nilson, der sich für mehrere Tage dazu angeboten hatte. Es würde zu weit führen und ermüdend sein, wollte ich alle die Localitäten beschreiben, die wegen ihrer geognostischen Verhältnisse und ihrer merkwürdigen Petrefacten besucht wurden. Nur der Besteigung des Kinekulle sei noch gedacht, eines Berges, der sich auf der östlichen Seite des Wenernsees isolirt erhebt und durch die regelmässige, ganz horizontale Uebereinanderlagerung der Gesteinschichten, durch die er gebildet ist, und die vielen darin vorkommenden Petrefacten so merkwürdig ist. Auf Gneis als Basis ruht ein Sandsteinlager, darüber Alaunschiefer, der mehrere Alaunwerke mit Material versorgt, darüber Kalkstein mit kolossalen Orthoceratiten, über diesem Thonschiefer, und über diesem zuletzt eine Kuppe von basaltartigem Grünstein. Die Aussicht von dieser Höhe auf den grossen See war prächtig. Angenehm überrascht waren wir, als wir nach diesem heissen Tage hier mit einer Fülle der schmackhaftesten Kirschen erfrischt wurden.

Von da wurde die Richtung nach Norwegen eingeschlagen. Wie in der Regel sassen Berzelius und Alex. Brongniart in des Letzteren Wagen zusammen, ich mit Adolph in Berzelius Wagen, der auf isolirten, ärmlichen Stationen uns so manches Mal auch als Nachtquartier dienen musste, während Anton sein Bett darunter hatte. Der Arme war bei seinem schweren Kutscheramt überhaupt übel daran und hatte oft genug Ursache über die störrigen Pferde, die groben Bauern, mit denen er sich nicht verständigen konnte, und die schlechten Quartiere zu fluchen und sein gutes Paris zu segnen.

Bei Uddevalla, einer kleinen Seestadt, besahen wir das Lager fossiler See-Conchilien, das sich auf der hoch über die Meeresfläche gehobenen Granitküste befindet, deren Hebung auch durch die Balanen unzweifelhaft wurde, die sich auf dem Felsen noch fest aufsitzend fanden. Der Weg entlang der Küste wurde nun immer wilder und romantischer, besonders jenseits Strömstad am Swinesund, einem schmalen, zwischen steilem Gebirge weit in das Land reichenden Fjord, der die schwedisch-norwegische Grenze bildet. Zu Moss, mit seinen vielen Sägemühlen, übernachteten wir zum ersten Male in Norwegen. Am 8. August gegen Abend sahen wir von einer ansehnlichen Höhe aus Christiania mit seinem Hafen und der malerischen Umgegend ausgebreitet unter uns liegen. Mit der Unterkunft traten wir es sehr schlecht, die Stadt war überfüllt mit Fremden, denn am folgenden Tag sollte der Reichstag (Storthing) durch den Kronprinzen Oscar, damaligen Vicekönig von Norwegen, feierlich geschlossen werden. Von einem Gasthause zum andern wurden wir abgewiesen, bis wir endlich nach langem Herumfahren in einer bescheidenen Wirthschaft

unter der Bedingung aufgenommen wurden, dass wir in unseren Wagen in einem engen, übelriechenden Hof schlafen müssten. Wir mussten uns dazu verstehen und, erschöpft wie wir waren, froh sein, von der dicken Wirthin, einer Engländerin, wenigstens ein vortreffliches Abendessen zu erhalten. Berzelius, der Franzosen wegen ärgerlich über solche Zustände in der Hauptstadt des Landes, schrieb sogleich an den ihm befreundeten Hofmarschall mit dem Gesuch um ein anständiges Unterkommen für den weiteren Aufenthalt. Der Erfolg war zunächst, dass Berzelius eine Einladung zur Tafel des Vicekönigs erhielt, wir anderen Eintrittsbillete zu der Storthing-Feierlichkeit. In einem Dachstübchen der Magd machte Berzelius vor einem Spiegelscherben seine grosse Toilette für die Tafel. Noch ehe die wirklich befohlene Anweisung für eine andere Wohnung angelangt war, hatte sich Maschmann, Professor der Chemie, eingefunden, um die ganze Gesellschaft für die Dauer ihres Hierseins in seine bequeme Wohnung aufzunehmen. Nach dem bisherigen unsteten Leben und den Beschwerden und Entbehrungen der Reise war der ruhige Aufenthalt in diesem gastfreien Hause für uns doppelt wohlthätig. Besonders waren die Abende interessant, an denen sich verschiedene Professoren der Universität einzufinden pflegten, so namentlich Hansteen, der berühmte, joviale Mathematiker, Esmark, der originelle, alte Mineraloge; auch Steffens, der Naturphilosoph, den ich schon in Stockholm bei Berzelius gesehen hatte. Die meiste Zeit wurde natürlich zu geologischen Ausflügen angewandt, unter anderen nach mehreren Inseln im Fjord, die durch ihren Reichthum an Petrefacten, besonders Trilobiten, ausgezeichnet sind. Nachdem wir noch die Ehre gehabt hatten, zur Tafel des Vicekönigs geladen zu werden, traten wir eine zehntägige Excursion nach Kongsberg und Fredriksvärn an. Wir kamen zunächst nach Drammen, dieser an der Ausmündung des Drammenflusses in den Fjord auf beiden Seiten ausgebreiteten, durch ihren Holzhandel bedeutenden Seestadt, und fuhren von da auf sehr wilden Waldwegen nach Kongsberg, berühmt durch seine Silbergruben, in die wir einfuhren, um die hier eigenthümliche Art des Vorkommens des gediegenen Silbers zu sehen. Nach Drammen Abends zurückkehrend, fanden wir die Stadt festlich geschmückt mit Kränzen, Flaggen, Triumphbogen und illuminirt, weil der Vicekönig eingetroffen war. Er befand sich damals mit der Königin auf einer Rundreise im südlichen Norwegen, zu unserer grossen Unbequemlichkeit; denn, da er dieselben Wege fuhr, wie zufällig wir, so fanden wir öfters keine Pferde und kein Unterkommen in den Gasthäusern, die von seinem Gefolge besetzt waren. So mussten wir uns auch hier mit einem recht schlechten Quartier begnügen und eine unvergesslich schlechte Nacht zubringen. Am folgenden Morgen war ganz Drammen auf den Beinen, um die Abfahrt des Vicekönigs zu sehen; auch

wir, Berzelius und ich, mischten uns in das Gedränge; so gross es war, wurde Berzelius vom König erkannt, der zur grossen Verwunderung der Leute den ganzen, von der berittenen Bürgerwehr gefolgten Zug halten und Berzelius, in seiner unscheinbaren Reisekleidung, an den Wagen rufen liess. Unsere Reise ging dann, unter Führung des alten Esmark, der hierher gekommen war, südlich weiter durch höchst romantische, felsige Gegenden, meist entlang dem Christianiafjord, bis Laurvig, dessen Häuser auf schönem Syenit mit blau schillerndem Feldspath stehen und wo die schönsten Elaeolithe, Zircone und Pyrochlore gesammelt wurden. Nach den ewigen Tannenwäldern hatten wir hier den erfrischenden Anblick eines Buchenwaldes, durch den wir unserem Endziel, Fredriksvärn, zueilten. Wir waren nun ganz in dem Gebiete des schönen, grobkörnigen Syenits. Auf einer weit in das Meer ragenden Landspitze liegen die kleinen, netten Häuser von Fredriksvärn, überall tauchen kahle Klippen aus dem Meer hervor, und auf einer der höchsten, an der auch einige alte Kriegsschiffe lagen, ist ein kleines Fort erbaut, nach dem wir uns übersetzen liessen.

Nach einer Abwesenheit von 10 Tagen, nachdem wir so manche, theils lustige, theils verdriessliche kleine Abentheuer erlebt und recht viel geologisch Interessantes gesehen hatten, kehrten wir wieder nach Christiania zu unserem gastfreien Wirth zurück. Hier erfolgte noch eine zweite Einladung zur Tafel beim Vicekönig, diesmal in einem, eine Stunde entfernten, ganz einfachen Landhaus. Nach der Tafel hatte die ganze zahlreiche Gesellschaft die Ehre, mit dem hohen Paar auf einer ausnehmend schönen Ruderbarke, welche die Stadt Drammen der Kronprinzessin zum Geschenk gemacht hatte, eine Spazierfahrt auf dem Fjord zu machen. Auf einer kleinen Insel wurde gelandet und bei einem Fischer der Thee eingenommen. Von dem Vicekönig auf die auffallende Formation der Insel aufmerksam gemacht fing Brongniart an zu geologisiren, woran sich selbst die Königin lebhaft betheiligte und dabei so glücklich war, einige Petrefacten zu finden, die für Brongniart neu waren.

Ende August nahmen wir von Christiania Abschied, um quer durch Schweden die Reise nach Stockholm anzutreten Meine Absicht war eigentlich, schon von Christiania aus, mit demselben Segelschiff, mit dem Steffens gehen wollte, nach Deutschland zurückzukehren; aber auf Berzelius' dringenden Wunsch entschloss ich mich leicht zur Weiterreise über Stockholm, um von da Brongniart's Führer bei deren Rückreise nach Lübeck zu sein, denn Alles, was diese von der schwedischen Sprache gelernt hatten, waren nur die Namen für Eier, Wasser und Brod. - Bei Malsjö und Gulsjö besuchten wir die in Gneis gelagerten Brüche von weissem, körnigen Kalkstein, den Mineralogen bekannt durch die darin vorkommenden, schönen Scapolithe etc., von

denen eine grosse Zahl gesammelt wurde. Nachdem wir in Carlsstadt an der nördlichen Küste des Wenernsee's übernachtet hatten, brachten wir einen Tag auf und in den grossen Eisengruben von Langbanshytta zu. Das Ganggestein des schönen Magneteisenerzes ist häufig ein brauner Granat, den man hier in hohen Halden aufgeschüttet findet und der als Zuschlag beim Eisenschmelzen dient. Ausserdem fanden wir hier das schöne, blättrige Mangan-Silicat und Pistazit. Auf der Weiterreise, auf der wir einen ganzen Tag lang nichts zu essen fanden, hatten wir mitten in der Nacht eine heftige Debatte mit einem groben Postmeister, in Folge deren Berzelius am folgenden Morgen von seiner schmerzhaften Migräne befallen wurde. Dazu kam ein kleiner Schrecken durch einen Sturz der Pferde beim Herabfahren einer steilen Anhöhe, wobei der hintere Wagen auf gefährliche Weise auf den vorderen aufrannte. In dem netten Städtchen Eskilstuna besahen wir die Stahlfabriken und kauften allerlei zierliche Andenken. Nachdem noch auf einer der letzten Stationen Berzelius einem unverschämten, riesengrossen Skutsbonde eine ungeheure Ohrfeige applicirt hatte, erblickten wir endlich nach der über zwei Monate langen Reise mit grosser Befriedigung das Schloss und die Fabrikgebäude von Gripsholm und am folgenden Tag die Thürme von Stockholm.

Verschiedene Arbeiten nachholend und beendigend, beschäftigt mit genauer Etiquettirung und Einpackung der gesammelten Mineralien und täglich im Verkehr mit den Freunden Mosander, Retzius, Rudberg, Almroth, Pasch, die nun alle längst todt sind, brachte ich hier noch 14 angenehme Tage zu, während Berzelius die Brongniarts noch auf einem Ausflug nach Upsala, Sala und Danemora begleitete.

Die Abreise nach Kopenhagen war auf den 17. September festgesetzt. Wie schmerzlich mir der Abschied von Berzelius war, vermag ich nicht auszudrücken. Schweigsam, jeder mit seinen Gedanken beschäftigt, fuhren wir am frühen Morgen in dickem Nebel durch die langen Strassen von Stockholm. Von Nyköping aus, wo wir, angemeldet von Berzelius, ein gutes Nachtlager fanden, machten wir eine Excursion nach den berühmten Kobaltgruben von Tunaberg, wo die prächtigen Kobaltglanz-Krystalle in einem mächtigen Lager von krystallinischem Kalkstein eingewachsen mit Kupferkies und anderen Mineralien vorkommen. Die weitere Reise durch das schöne Ostgothland entlang dem Wetternsee wurde ohne bemerkenswerthe Vorkommnisse, eine erschreckende Ohnmacht des alten Brongniart ausgenommen, zurückgelegt. Am 7. Reisetag erblickten wir den Sund und kehrten in Helsingborg bei unserem früheren Wirth ein. Von hier aus machten wir noch mit Nilson, der von Lund gekommen war, eine Fahrt nach den Braunkohlengruben bei Höganäs. Bei ziemlich stürmischer See setzten wir in zwei Boten mit dem auseinander genommenen Wagen über den Sund und landeten, von den überspritzenden Wellen gehöri

durchnässt, nach zwei Stunden zwischen den zahllosen Schiffen bei Helsingör. Aufhaltend war hier die Landung und Zusammensetzung des Wagens und die Visirung der Pässe. Zu der Fahrt nach dem 6 Meilen entfernten Kopenhagen mussten wir vier Pferde nehmen, und da der Postillon ritt, so war nun Anton zu seinem grossen Vergnügen von der mühsamen Führung der Zügel endlich erlöst. Wir selbst freuten uns der lange entbehrten Behaglichkeit in dem eleganten Hotel, in dem wir in Kopenhagen eingekehrt waren. Wir blieben hier 5 Tage. Täglich mussten wir mehrere Stunden bei dem als eifrigem Mineralogen bekannt gewesenen Prinzen Christian in dessen grossen Mineraliencabinet zubringen, wurden auch zur Tafel bei ihm geladen, hatten lehrreichen Verkehr mit Oersted, Forchhammer und Zeise, besahen das physikalische Kabinet, das chemische Laboratorium, die königliche Mineralien-Sammlung mit ihren Schätzen von Grönland und den prachtvollen Silberstufen von Kongsberg, und reisten bei dem schönsten Wetter auf dem Dampfboot nach Lübeck, wo wir am folgenden Nachmittag ankamen, empfangen von Freund Kindt, der auf der Trave dem Dampfboot entgegen gefahren war. Wohl befriedigt durch die gewonnenen Resultate ihres Unternehmens, trennten sich hier meine liebenswürdigen Reisegefährten von mir, um nach Paris zurückzukehren, wo ich sie erst nach 11 Jahren wieder sah. Nach einem achttägigen Aufenthalt bei Kindt reiste ich nach Frankfurt. Noch drei Mal sollte ich später die Freude haben, Berzelius wieder zu sehen, das erste Mal 1827 in Berlin, von wo ich mit ihm über Greifswald und Ystad nach Arup im südlichen Schweden reiste, dem Schloss des ihm sehr befreundeten ehemaligen Finanzministers, Grafen Trolle-Wachtmeister, dessen Name in der Wissenschaft durch seine Mineral-Analysen bekannt ist; das zweite Mal, 1835, auf der Naturforscher-Versammlung in Bonn, von wo ich mit ihm bis Cassel zurückreiste, und zehn Jahre später in Göttingen, wo er nach seiner späten Verheirathung mit seiner jungen Frau mehrere Tage mein Gast war. Bis zu seinem Tode, 1848, war ich in stetem Briefwechsel mit ihm geblieben. Durch Uebernahme der Uebersetzung seiner Jahresberichte und seines Lehrbuchs, so viele schöne Zeit ich ihr auch opfern musste, glaubte ich dem väterlichen Freund meine Dankbarkeit, meine Pietät an den Tag legen zu können. F. W.

# Mittheilungen.

## 250. A. Ladenburg: Ueber isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols.

Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die verschiedenen Abhandlungen, welche seit meiner letzten Mittheilung (S. 535) über diesen Gegenstand erschienen sind haben im Ganzen meinen damaligen Standpunkt gerechtfertigt. Sowohl Hlasiwetz als Limpricht haben ihre Angaben bezüglich eines vierten isomeren Bisubstitutionsderivats des Benzols dahin berichtigt, dass sie dieses mit einem der früheren drei identisch erklären. Hlasiwetz macht dabei die auffallende Bemerkung, dass meine Vermuthung, die Pyrogentisinsäure sei identisch mit Hydrochinon sehr nahe gelegen habe — auffallend deshalb, weil ich dann nicht begreife, warum sie Hlasiwetz in seiner ausführlichen Abhandlung über diesen Körper nicht aussprach, warum er dort nur dem Interesse Ausdruck gab, welches die Entdeckung eines vierten Dioxybenzols besitze.

Fittica hält dagegen einen Theil seiner früheren Behauptungen aufrecht und fügt diesen neue hinzu. Er spricht jetzt nicht mehr von 4, sondern von 6 isomeren Nitrobenzoësäuren, dabei nimmt er Gelegenheit, „die Leichtigkeit mit der ich seine Arbeit berichtigt habe als nicht beweisend“ anzuführen und den Chemikern, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigen, ein leidenschaftsloses Arbeiten anzurathen. Gerade dies aber veranlasst mich hier Einiges zu erwidern Ich werde weiter unten zeigen, dass die „Leichtigkeit“ meiner Berichtigung wenigstens keine oberflächliche war, hier aber möchte ich zunächst Hrn. Fittica anheim geben, ob es für ihn nicht angemessener wäre, ehe er Anderen so weise Rathschläge ertheilt, seine eigenen Publicationen so einzurichten, dass er nicht nach wenigen Wochen genöthigt ist, einen Theil davon zurückzunehmen, er wird sonst auch nicht von uns verlangen können, dass wir seinen Mittheilungen irgend welches Vertrauen schenken.

Schon jetzt hat nämlich Fittica drei früher ausgesprochene Angaben berichtigt.

1. Er giebt jetzt die bestrittene Existenz der bei 141° schmelzenden Nitrobenzoësäure zu und widerlegt damit auch seine frühere Angabe, wonach diese Säure sich spalten lasse in eine bei 127°, und eine bei 178° schmelzende Nitrobenzoësäure.

2. Die bei 178° schmelzende Nitrobenzoësäure liefert bei der Reduction nicht eine Amidobenzoësäure, welche ihm Anfangs mit Metamidobenzoësäure identisch erschien, sondern einen Körper von der Formel $C_{12}H_{12}N_2O$!

3. Die „fünfte Dinitrobenzoësäure" aus Orthonitrotoluol erscheint Fittica jetzt als Nitrophtalsäure.

Meine Behauptung, dass eine bei 178° schmelzende Nitrobenzoësäure nicht existire, ist zwar heute schon durch Fittica selbst gerechtfertigt (da dieselbe sonst durch Reduction eine Amidobenzoësäure liefern müsste) allein da Fittica jetzt schon wieder eine neue bei 127° schmelzende Nitrobenzoësäure gefunden haben will, so möchte ich doch einige Einzelheiten über meine Versuche veröffentlichen, welche wie ich glaube zur Genüge beweisen, dass bei der Nitrirung der Benzoësäure nur die 3 bekannten Nitrobenzoësäuren auftreten.

Ich habe verschiedene Portionen von Benzoësäure nitrirt und zwar sowohl nach Ernst (1 Theil Benzoësäure, 2 Theile Salpeter- und 3 Theile Schwefelsäure) als auch nach Gerland, (1 Theil Benzoësäure, 2 Theile Salpeter- und 2 Theile Schwefelsäure) da auch Fittica nach beiden Methoden gearbeitet zu haben scheint. Bei allen Operationen habe ich im Wesentlichen dieselben Resultate erzielt, bei einer derselben, nach der ersten Methode ausgeführt, wurde jedoch so gearbeitet, dass keine Mutterlauge vernachlässigt wurde und ich daher über Alles, was bei der Reaction entstand, Kenntniss erhielt. Ich lasse kurz die Resultate folgen.

Die rohe nitrirte Säure schmolz bei 110—115°, sie wurde in Barytsalz verwandelt und dieses umkrystallisirt. Die Krystalle *a* wurden von der Mutterlauge *b* getrennt. Ein Theil von *a* wurde in Säure verwandelt, welche bei 138—140° schmolz, dann wurde *a* von Neuem umkrystallisirt, wobei ein Theil *c* zurückgelassen wurde. Die gewonnenen Krystalle *d* wurden von Mutterlauge *e* getrennt und *d* in Säure verwandelt, die bei 141.5° schmolz, welcher Schmelzpunkt sich bei weiterer Krystallisation nicht mehr änderte (reine Metanitrobenzoësäure). *c* wurde nun auch in Säure verwandelt, deren Schmelzpunkt zu 141.5° gefunden wurde, die Säure wurde von Neuem in Barytsalz übergeführt und dieses durch Krystallisation in einen schwer löslichen Theil und eine Mutterlauge geschieden. Letztere gab selbst nach starkem Abdampfen keinen Niederschlag mehr mit HCl, der erstere aber lieferte eine Säure, die wieder bei 141.5° schmolz (reine Metanitrobenzoësäure). (Beweis dass dieselbe nicht in zwei Säuren spaltbar ist.)[1])

Mutterlauge *e* wurde nach starkem Eindampfen und Erkalten von dem auskrystallisirten Barytsalz *f* getrennt. Die Mutterlauge in Säure verwandelt gab ein Produkt, welches 5mal umkrystallisirt wurde und dabei folgende Schmelzpunkte zeigte: I. 164—180°, II. 218°, III. 227—231°, IV. 228—231°, V. 229—232°. (Nicht ganz reine

[1]) Fittica behauptet aus dem schwerlöslichen Barytsalz die bei 127° schmelzende Säure erhalten zu haben, während er die bei 140° schmelzende, die in sehr grosser Menge entsteht, Anfangs übersah.

Paranitrobenzoësäure, die wegen Mangel an Material nicht weiter gereinigt werden konnte). Aus den Mutterlaugen dieser Krystallisationen konnte nichts gewonnen werden. Aus dem Bariumsalz *f* wurde die Säure abgeschieden, die bei 138—140° schmolz und selbst nach wiederholter Krystallisation diesen Schmelzpunkt nicht veränderte, sie wurde vonNeuem in Barytsalz verwandelt und auch hier die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, doch liessen sich aus letzterer nur Spuren von Säure gewinnen, die nicht weiter untersucht werden konnte. Die Krystalle jedoch gaben eine Säure, die nach der ersten Krystallisation bei 137—141°, bei der zweiten bei 138—141° schmolz. (Fast reine Orthonitrobenzoësäure die leicht an ihrem süssen Geschmack erkannt wurde.) Die Mutterlaugen dieser Krystallisationen konnten nicht weiter verarbeitet werden.

Die Mutterlauge *b* wurde nach starkem Eindampfen durch HCl zerlegt und lieferte dabei eine bei 127—132° schmelzende Säure. Diese wurde abermals in Barytsalz verwandelt und auch diesmal die Krystalle *g* von der Mutterlauge getrennt. Die letztere lieferte eine Säure, die 5mal umkrystallisirt, und jedesmal auf den Schmelzpunkt untersucht, folgende Zahlen gab I. 125—170°. II. 220—225°, III. 226—228°, IV. 228—230°, V. 228—230°. (Fast reine Paranitrobenzoësäure.) Die Krystalle *g* lieferten eine Säure, die bei zwei aufeinanderfolgenden Krystallisationen die Schmelzpunkte 132—135° zeigte und deshalb abermals in Barytsalz verwandelt wurde, das sich sehr leicht in Wasser löste. Nach Abscheidung eines unbedeutenden schwerlöslichen Theils wurde es zerlegt und gab eine Säure, die nach einer Krystallisation den Schmelzpunkt 137—140° und den süssen Geschmack der Orthonitrobenzoësäure besass.

Ich will noch hinzufügen, dass ich mir bei grösseren Operationen sowohl Para- als Orthonitrobenzoësäure, wenn auch in kleiner Menge, doch in reinem Zustande verschaffen konnte.

Was schliesslich die sechste Nitrobenzoësäure von Fittica betrifft, so wird dieselbe von Hassenpflug wohl bereits als Paranitrobenzoësäure erkannt sein.

---

## 251. Otto N. Witt: Ueber Diphenylnitrosamin.

(Erste Mittheilung).

(Eingegangen am 20. Juni; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch resultatlose Versuche über die Einwirkung des Aethylnitrits auf Acetylverbindungen chlorirter Aniline ward ich veranlasst, auch andere secundäre Amine der Einwirkung dieses Reagens zu unterwerfen. Aus dem Verlaufe dieser Untersuchungen erlaube ich

mir schon jetzt das Folgende mitzutheilen, um mir dadurch dieses Gebiet der Arbeit zu sichern[1]).

Die Einwirkung des gewöhnlichen, rohen, durch Einleiten salpetriger Säure in Weingeist entstehenden Aethylnitrits verläuft in mehreren Phasen, je nach Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung entstehen verschiedene Produkte.

Lässt man gewöhnlichen, rohen Aethylsalpetrigester (15 Th.) auf Diphenylamin (1 Th.) einwirken und hat man Sorge, dass die Temperatur der Flüssigkeit 0° nie übersteige, so färbt sich der Ester unter Auflösung des Diphenylamins zunächst bräunlich. Es fällt alsdann ein dicker, grosskrystallinischer Niederschlag zu Boden. Wenn sich dieser nicht mehr vermehrt, so wird er an der Wasserluftpumpe rasch abfiltrirt und mit eiskaltem Alkohol abgewaschen. Der Krystallbrei wird alsdann im gleichen Gewicht warmen Benzols gelöst, mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, nachdem die benzolische Lösung vorher abgekühlt worden ist und in weiten Glasschalen der freiwilligen Verdunstung dargeboten. Mit dem Verfliegen des Benzols scheidet sich der Körper wieder ab und schon nach 24 Stunden ist das ganze Gefäss mit einer Menge blassgelber, prachtvoller, diamantglänzender, vierseitiger Tafeln von oft mehr als 6 — 8 Mm. Seitenlänge erfüllt. Dieser Körper schmilzt bei 66°.5 und löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und kaltem Eisessig, sehr leicht in warmem Eisessig und Benzol, gar nicht in Ligroin, wenig in heissem Petroleum, leicht in Aldehyd. Seine Analyse ergab die Formel

$$C_{12} H_{10} N_2 O.$$

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 72.77 | 73.00 |
| H | 5.051 | 5.28 |
| N | 14.14 | 13.96. |

Gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien ist er indifferent, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit der prachtvoll blauen Farbe der bekannten Diphenylaminreaction, conc. Salzsäure ebenfalls. Auf Wasserzusatz fallen grünlichbraune, harzartige Materien aus. Die Lösung in conc. Schwefelsäure geht unter Entwickelung rother Dämpfe vor sich, rauchende Salpetersäure wirkt momentan unter Bildung eines krystallinischen, rothgelben Körpers. Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bewirkt Ammoniakentwickelung. Durch Zinn und Salzsäure entsteht ein braunes Harz, welches zum grössten Theil aus Diphenylamin besteht (dasselbe wurde durch den Geruch bei der Destillation

[1]) Hr. Prof. Bayer, in dessen Gebiet diese Untersuchungen zum Theil hineinragen, hat mir in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung dieses Theils desselben freigestellt.

und die charakteristische Färbung mit Salpeterschwefelsäure erkannt). In der wässrigen Lösung lässt sich kein Ammoniak nachweisen.

Alle diese Reactionen lassen keinen Zweifel übrig, dass wir es hier mit einem Körper zu thun haben, dem die Constitutionsformel:

$$N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ NO \\ C_6H_5 \end{array}\right.$$

zukommt; er ist das Analogon des von Geuther und Kreutzhage[1]) im Jahre 1863 durch Einwirkung salpetriger Säure auf Diäthylamin dargestellten Nitrosodiäthylins Da indessen seitdem auch Nitrosoverbindungen mit der Nitrosogruppe am Kohlenstoff bekannt geworden sind, so dürfte für diese Klasse von Verbindungen der Name „Nitrosamine" am bezeichnendsten sein. Der vorliegende Körper ist das Diphenylnitrosamin. Für seine Constitution spricht auch folgende Bildungsweise:

Salzsaures Diphenylamin, welches durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine benzolische Lösung von Diphenylamin leicht erhalten wird, wird in eine gesättigte, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines gleichen Gewichtes salpetrigsauren Kalis eingetragen. Sofort verwandelt es sich in ein braunes Oel, welches durch fortwährendes Schütteln in ein Krystallmehl übergeht. Dieses wird in gleicher Weise umkrystallisirt, wie oben beschrieben. Diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung.

Löst man Diphenylamin (2 Th.) in Benzol (4 Th.) und versetzt mit chemisch reinem Aethylnitrit (3 Th.), welches sich nach der Methode von E. Kopp aus Alkohol, Salpetersäure von 1.455 und Kupfer vorzüglich leicht darstellen lässt, so entsteht ebenfalls quantitativ nur Diphenylnitrosamin, auch wenn man bei einer Temperatur von 15—20° arbeitet. Anders verläuft der Process bei Anwendung rohen Aethylnitrits. Dieses wirkt, sobald die Temperatur von 0° überstiegen wird, weiter auf das gebildete Nitrosamin ein. Es entsteht alsbald ein Körper, der aus Alkohol in langen, glänzenden, platten Nadeln krystallisirt, bei etwa 130° unter Zersetzung schmilzt, in concentrirter Schwefelsäure sich mit violetter Farbe löst, aus dessen wohlstimmenden Analysen sich indess keine exacte Constitutionsformel einfacher Art ableiten lässt. Bei noch weiterer Behandlung mit dem gewöhnlichen, rohen Aethylnitrit entsteht ein Körper, der auch durch Oxydationsmittel sich aus dem beschriebenen, complicirten Produkt erhalten lässt und der die characteristische Eigenschaft nitrirter Diphenylamine zeigt, sich in Natronlauge mit carmoisinrother Farbe beim Kochen zu lösen, beim Erkalten aber wieder in gelben Flocken aus der Lösung auszufallen.

---

[1]) Geuther u. Kreuzhage, Ann. Ch. Ph. 128, 151.

Ich hoffe, der Gesellschaft in Bäldo weitere Mittheilungen machen zu können.

Zürich, Prof. V. Meyer's Laboratorium, 15. Juni 1875.

---

## 254. L. Barth: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 10 dieser Berichte macht Fittig eine Bemerkung zu der Mittheilung von Meyer und Michler „über Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure", worin er sich dagegen verwahrt, dass er die Beobachtungen von Senhofer und mir als durchaus unrichtig bezeichnet habe, da er diese Bemerkung nur auf die Schlüsse, die wir aus unsern Versuchen auf die von Garrick bezogen haben, angewendet wissen will. Dies zuzugeben, möchte ich mir nur ganz kurz erlauben, den Grund anzuführen, warum wir diese Schlüsse gezogen haben. Als wir unsere Versuche ausführten, war nur eine Benzoldisulfosäure bekannt und keiner der Forscher, die sich mit demselben vor uns beschäftigt haben, hat irgend einer Isomeren Erwähnung gethan. Wir hatten daher um so weniger Ursache, vor der Hand an eine isomere Verbindung zu denken, als wir bei der Darstellung ebenso verfuhren wie unsere Vorgänger und die Bildung isomerer Disulfosäuren bei derselben Operation jedenfalls sehr selten beobachtet wurde. Aus dieser Disulfosäure stellten wir ein Dicyanbenzol dar, welches nach unsern damaligen Mittheilungen bei 158—159° schmolz, ausschliesslich Isophtalsäure lieferte und soweit die vorhandenen, spärlichen Angaben reichten für identisch mit dem von Irelan und Garrick, später von Wölz dargestellten angesprochen werden musste.

Namentlich war es der Schmelzpunkt, den allerdings Garrick nicht anführt, den aber Wölz für das Nitril der Terephtalsäure bei 150—160° angab, der uns bestimmte eine Identität anzunehmen. Dass dieser unrichtige, um circa 60° zu niedrige Schmelzpunkt zufällig mit dem von uns gefundenen einer anderen, reinen, isomeren Verbindung übereinstimmte, kann nicht uns zur Last gelegt werden, ebenso nicht, dass wir daraus die bekannten Schlüsse zogen, zumal wenn man sich erinnert, dass die Arbeiten von Garrick und Wölz in Fittig's Laboratorium ausgeführt wurden. Dass Fittig später den unrichtigen Schmelzpunkt corrigirte, konnte auf unsere Mittheilungen keinen Einfluss haben, da er dies eben in der ersten Notiz über unsere Arbeit that. Als wir, noch im Juli v. J., die Versuch von Irelan wiederholten und das von ihm zuerst dargestellte Dicyanbenzol auch uns Terephtalsäure lieferte, aber einen Schmelzpunkt über 200° zeigte, wurden wir in unserer Ansicht über das Dicyanbenzol von Garrick und Wölz begreiflicher Weise noch mehr be-

stärkt. Hätten wir die vorhandenen Widersprüche in unserer ersten Abhandlung besser betont und ungefähr das gesagt, was den Inhalt der gegenwärtigen Notiz bildet, so wäre wahrscheinlich eine unerquickliche Controverse nicht entstanden. Wir wollten aber, gerade um diese zu vermeiden, damals nicht mehr als Nöthiges berühren. Jedenfalls glauben wir uns durch die vorstehenden Bemerkungen über die Art und Weise, wie wir Schlüsse ziehen, gerechtfertigt zu haben.

Innsbruck, am 17. Juni 1875.

---

## 253. Peter Griess: Ueber Cyanphenylalkohol.

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

Behandelt man die Salpetersäureverbindung von Cyananilin (Amidocyanbenzol, Amidobenzonitril: $C_6H_4(NH_2)(CN)$), mit salpetriger Säure, so entsteht, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe[1]), salpetersaures Diazocyanbenzol: $C_6H_3(CN)N_2, NHO_3$. Vermittelst des letzteren konnte ich leicht Chlorcyanbenzol: $C_6H_4(CN)Cl$, Jodcyanbenzol: $C_6H_4(CN)Cl$, und Diazocyanbenzolimid:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3(CN)N_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}N$$

darstellen, welche Körper ich ebenfalls bereits kurz beschrieben habe. Erst neuerdings habe ich mich überzeugt, dass sich das Diazocyanbenzol auch in den bis jetzt noch unbekannten Cyanphenylalkohol, $C_6H_4(CN)(OH)$, überführen lässt, und ich erlaube mir nun auch über diesen Körper eine kurze Mittheilung zu machen. Man erhält ihn in folgender Weise. Salpetersaures Diazocyanbenzol wird in schwefelsaures Diazocyanbenzol verwandelt, letzteres darauf in ziemlich viel Wasser gelöst und die Lösung dann so lange im Kochen erhalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Schon während des Kochens wird eine ziemlich beträchtliche Menge einer braunen, harzartigen Substanz abgeschieden. Wird nach dem Erkalten von dieser abfiltrirt, das Filtrat dann mit Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt der Cyanphenylalkohol als ein dunkel gefärbtes Oel, welches nach dem Erkalten alsbald krystallinisch erstarrt. Man erhält denselben im reinen Zustande, indem man ihn, um beigemengtes schwefelsaures Ammonium zu entfernen, einigemal mit etwas kaltem Wasser wäscht, darauf zwischen Fliesspapier trocknet und dann der Destillation unterwirft. Folgendes sind seine wichtigsten Eigenschaften. In Alkohol und Aether ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, rhombischen Prismen. Auch von heissem Wasser wird

[1]) Diese Ber. II, 369.

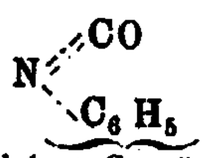
er in beträchtlicher Menge aufgenommen. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten zunächst milchig, worauf sich hernach der gelöste Cyanphenylalkohol in kleinen, rhombischen Blättchen zum grössten Theil wieder ausscheidet. Er schmilzt bei 82°. Er schmeckt intensiv süss und zugleich stark beissend, und riecht fast ebenso wie Phenylalkohol, obwohl etwas schwächer. Auch in chemischer Beziehung verhält er sich dem letztern bzw. dessen Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen sehr ähnlich. Schliesst man ihn mit starker Salzsäure in eine Röhre ein, und erhitzt ihn so einige Stunden lang im Wasserbade, so zersetzt er sich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4(CN)(OH)}_{\text{Cyanphenylalkohol.}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Metaoxybenzoësäure.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}}$$

Es ergiebt sich hieraus, dass sich die Cyangruppe desselben, seiner Hydroxylgruppe gegenüber, in der Metastellung (1 . 3) befindet, und dass er desshalb als Metacyanphenylalkohol zu bezeichnen ist. Selbstverständlich gehört in Uebereinstimmung hiermit das Cyananilin ebenfalls der Metareihe an.

Der Metacyanphenylalkohol ist isomer mit dem von Hrn. Hofmann entdeckten sog. Cyansäurephenyläther (Phenylcarbamid)[1]). Die Verschiedenheit in der Constitution beider Verbindungen ergiebt sich aus nachstehenden rationellen Formel:

Cyanphenylalkohol.



Phenylcarbamid (sog. Cyansäurephenyläther.)

---

## 254. Peter Griess: Ueber eine neue Bildungsweise des Metacyananilins.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zur Ausführung der im vorhergehenden Aufsatze beschriebenen Versuche bedurfte ich einer grösseren Menge von Metacyananilin. Weder die von Hrn. Hofmann beschriebene Methode[2]) der Darstellung dieser Base: Reduction eines Cyannitrobenzols (Nitrobenzonitril), noch auch die von mir angegebene, auf der trockenen Destillation von Amidobenzoësäure — Cyanid ($C_7H_7NO_2$, 2CN) beruhende[3]), schien mir dazu geeignet. Indem ich so genöthigt war, mich nach einem besseren Darstellungsverfahren umzusehen, gelang es mir, auch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 9 und Jahresb. 1858, 348.
[2]) Diese Berichte I, 195.
[3]) Daselbst I, 192.

bald ein solches aufzufinden. Es besteht dieses darin, dass man krystallwasserfreie Uramidobenzoësäure: $\begin{matrix} C_7H_5 . NH . O_2 \\ | \\ CO\text{---}NH_2 \end{matrix}$, mit beiläufig dem vierten Theile ihres Gewichtes wasserfreier Phosphorsäure gemengt, der Destillation unterwirft. Das Metacyananilin geht dabei als gelbliches Oel über, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und welches, nachdem man es zwischen Fliesspapier tüchtig gepresst und noch einmal destillirt hat, sofort als rein anzusehen ist. Sein Schmelzpunkt wurde bei 54° gefunden, und ebenso stimmte es auch in den übrigen Eigenschaften mit der nach den beiden oben erwähnten Methoden erhaltenen Base auf's Vollkommenste überein. Folgendes ist die Gleichung, auf welcher diese neue Darstellungsmethode beruht;

$$\underbrace{C_8H_8N_2O_3}_{\text{Uramidobenzoë-säure.}} = \underbrace{C_7H_6N_2}_{\text{Metacyananilin}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-säure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Uebrigens ist zu bemerken, dass die Ausbeute keineswegs der theoretischen gleichkommt, obwohl dieselbe sehr befriedigend ist. Ganz sicher aber ist dieses neue Darstellungsverfahren den beiden anderen bei weitem vorzuziehen, und zwar besonders auch deshalb, weil sich die dazu dienende Uramidobenzoësäure, nach der Vorschrift des Hrn. Menschutkin, in jeder beliebigen Qualität mit Leichtigkeit erhalten lässt. Unterwirft man Parauramidobenzoësäure (Uramidoracylsäure) der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, so entsteht, wie zu erwarten stand, Paracyananilin, welches in kleinen, glänzend weissen Säulen oder Prismen krystallisirt, die bei 86° schmelzen. Die Zusammensetzung dieser letzteren Base habe ich jedoch noch nicht analytisch begründet.

Ich beabsichtige auch noch zu versuchen, ob die Hydantoinsäure $\left(\text{Uramidoessigsäure} \begin{matrix} C_2H_3 . NH . O_2 \\ | \\ CO\text{---}NH_2 \end{matrix}\right)$, und das Hydantoin, in gleicher Weise in Cyanmethylamin: $CH_2(CN)(NH_2)$ übergeführt werden können.

---

## 255 G. J. W. Bremer: Vorläufige Mittheilung über eine neue Aepfelsäure, welche die Polarisationsebene rechts dreht.

(Eingegangen am 24. Juni; verles. in der Sitzung vor Hrn. Oppenheim.)

Die Entdeckung von Hrn. Jungfleisch, dass synthetisch bereitete Weinsäure, durch Erhitzung bis nahe an die Zersetzungstemperatur, identisch wird mit der natürlich vorkommenden Traubensäure, machte es wahrscheinlich, dass nun auch andere organische, die Po-

larisationsebene drehende Substanzen synthetisch bereitet werden könnten. Um dieses für die Aepfelsäure zu versuchen, braucht man nunmehr nur von gewöhnlicher Weinsäure auszugehen, da die von Hrn. Jungfleisch bereitete, rechtsdrehende Weinsäure identisch mit der gewöhnlichen ist. Bekanntlich erlangt man Aepfelsäure nebst Bernsteinsäure durch Erhitzung von Weinsäure mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren. Ich nahm mir vor, die auf diese Weise erhaltene Aepfelsäure auf das Drehungsvermögen zu untersuchen, besonders in der Hoffnung, durch diese Methode eine bisher unbekannte Aepfelsäure zu erlangen. Ich hielt es nämlich nicht für unwahrscheinlich, dass die inactive Aepfelsäure, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure aus inactiver Asparaginsäure bereitet wird, und vielleicht auch die durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser aus Monobrombernsteinsäure erhaltene, durch ein analoges Verfahren, wie das von Hrn. Jungfleisch, in eine Aepfelsäure würde umgesetzt werden können, welche in zwei andere vom entgegengesetzten Drehungsvermögen gespaltet werden könnte. Um diese zwei Säuren zu erhalten, glaubte ich, dass es der sicherste Weg wäre, die Aepfelsäure aus rechts- und linksdrehender Weinsäure zu bereiten. Ich fing darum an, gewöhnliche Weinsäure mit Jod, Phosphor und ein wenig Wasser, wie es Dessaignes vorgeschrieben hat (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 117. pag. 137), einige Tage lang in zugeschmolzenen Röhren in einem Wasserbade zu erhitzen. Die Masse in den Röhren wurde nachher in etwas Wasser gelöst, eingedampft und zum Krystallisiren gebracht. Ein Theil der Bernsteinsäure krystallisirte aus, die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und mit Kalkmilch die in den Röhren entstandene Phosphorsäure und die unveränderte Weinsäure abgeschieden. Die Methode, welche Dessaignes befolgte, um den äpfelsauren Kalk vom Jodkalium zu trennen, fand ich unbequem (wenn man die Kalkmilch zusetzt bis zur alkalischen Reaction, so wird alle Weinsäure abgeschieden). Ich wendete darum ein anderes Verfahren an, indem ich das Filtrat, das ich erhielt, bei dem Abfiltriren des phosphorsauren und weinsauren Kalks unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak (um das Niederschlagen von unlöslichem äpfelsauren Kalk zu verhüten) eindampfte und nach gehöriger Concentration Alkohol zusetzte, wodurch äpfelsaurer und bernsteinsaurer Kalk niederfielen. Die Niederschläge wurden nach gehörigem Ausspülen mit Alkohol in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei die Bleisalze von Aepfelsäure und Bernsteinsäure niedergeschlagen. Diese Salze wurden in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Schwefelblei wurde abfiltrirt, und ich dampfte die Lösung von Aepfelsäure und Bernsteinsäure zur Trockne ein und setzte diese Masse auf Filtirpapier unter eine Glocke über ein Schälchen mit Wasser. Aus der Aepfelsäure stellte ich das saure Ammoniak-

salz dar, und reinigte dieses durch wiederholte Krystallisation. Die Krystalle haben genau dieselbe Krystallform wie das natürliche Salz und schmolzen bei 170° C. Hemiedrische Flächen konnte ich nicht finden. Eine Elementaranalyse des Salzes ergab folgende Resultate:

0.2295 Grm. des Salzes lieferten bei der Verbrennung 0.2692 Grm. $CO_2$ und 0.131 Grm. $H_2O$.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 31.79 pCt. | 31.99 pCt. |
| H | 5.96 pCt. | 6.31 pCt. |

Die Lösung von diesem Salze untersuchte ich nun auf das Drehungsvermögen mit dem Polaristrobometer von Wild. Ich fand, dass mein saures äpfelsaures Ammoniak rechtsdrehend war. Die Grösse des specifischen Drehungsvermögens hoffe ich nachher mit einem vollständigen Berichte meiner Versuche zu veröffentlichen. Ich werde nun aus der Linksweinsäure gleichfalls eine Aepfelsäure bereiten, welche nach meiner Erwartung linksdrehend sein wird, wie die in der Natur vorkommende Säure. In Kurzem denke ich mit dieser Arbeit fertig zu sein; es sei mir darum vorbehalten, diese Untersuchung zu veröffentlichen.

Utrecht, 19. Juni 1875.

---

## 258. Ad. Claus. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### XXVII. Zur Hydrocitronensäurefrage.

Zu meinem Bedauern bin ich durch die in dem vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 732) erschienene Entgegnung genöthigt, auf den oben genannten, leidigen Gegenstand nochmals zurückzukommen, so gern ich das, besonders im Interesse des Hrn. Kämmerer, vermieden hätte.

Es liegt mir jetzt noch genau ebenso fern, wie bei meiner ersten Mittheilung, mich mit Hrn. Kämmerer irgendwie in einen Streit über diese Frage einzulassen, zumal ja von ihm selbst theils direct, theils mehr oder weniger verblümt die Nichtexistenz der sogenannten Hydrocitronensäure zugestanden wird. Und ebenso wenig halte ich es für meine Aufgabe, die Ansicht des Hrn. Kämmerer zu widerlegen, nach welcher der Werth einer chemischen Untersuchung und die Berechtigung zu einem positiven Urtheil von der Anzahl der ausgeführten Wiederholungen der betreffenden Versuche abhängen soll. Ist es Hrn. Kämmerer, wie er ausdrücklich bemerken zu müssen glaubt, trotz der mannigfachsten

Wiederholungen seiner Versuche nicht gelungen, zu einer so positiven Ueberzeugung zu gelangen, wie ich sie ausgesprochen habe, — so ist das freilich zu bedauern wegen der verlorenen Arbeitszeit und -kraft — aber mir kann daraus doch gewiss kein Vorwurf gemacht werden! Ich denke, wenn ich eine Reaction einmal quantitativ studirt und dabei so genau und exact stimmende Resultate erhalten habe, wie ich sie (diese Ber. VIII, S. 155—156) über die Bestimmung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und der unverändert bleibenden Citronensäure mitgetheilt habe, dann kann kein Grund mehr zu weiteren Wiederholungen der Versuche für mich vorliegen. Und die allgemeine Behauptung, dass eine Reaction sich aus ganz unfassbaren Ursachen, „nur unter ganz besonders günstigen, nicht leicht (sic!) zu treffenden Bedingungen" vollziehen sollte, — kann nach meiner Ansicht keine wissenschaftliche Bedeutung haben. —

Wie gesagt, diese Bemerkungen hätte ich gern vermieden, und ich würde sie auch in der That unterdrückt haben, wenn Hr. Kämmerer nicht an einzelnen Stellen seiner Entgegnung Anspielungen gemacht hätte, die vielleicht von Manchen so gedeutet werden können, als ob ich seine früheren Angaben zu entstellen versucht hätte; und damit bin ich zu dem Punkt gekommen, der mich eigentlich allein zu diesen Bemerkungen veranlasst hat.

Wer in der Originalabhandlung über die vermeintliche Hydrocitronensäure (Marburg. Ber. 1866, 20) die als höchst charakteristisch bezeichneten Reactionen dieser Säure mit „Metalllösungen" durchliest, wird finden müssen, dass alle diese Reactionen genau denen der Citronensäure entsprechen, mit einziger Ausnahme der besonders hervorgehobenen Umsetzung mit Eisenchlorid, bei welcher ein voluminöser, hellgelber Niederschlag entstehen soll. Meine Angabe (diese Ber. VIII, 156), dass diese Reaction die einzige charakteristische sei, auf Grund welcher das Vorhandensein einer neuen Säure ausgesprochen wurde, ist also unzweifelhaft richtig. Und wenn Hr. Kämmerer meint, weil er später diese „Eisenreaction" als eine zur Erkennung der Pflanzensäuren höchst unzuverlässige bezeichnet habe, (insofern auch die Citronensäure unter Umständen einen ähnlichen Niederschlag geben könne), so hätte ich in meinen Aussprüchen um so zurückhaltender sein müssen, — so muss ich gestehen, dass der Logik dieses Gedankenganges zu folgen, mir nicht gegeben ist.

Meinen Ausspruch ferner, dass Hr. Kämmerer das von ihm erhaltene Produkt als eine neue Säure angesprochen hat, ohne es analysirt zu haben, will ich nach seinen neueren Mittheilungen gern dahin abändern, dass ich sage: Ohne eine Analyse davon mitzutheilen!

Die jetzt von Hrn. Kämmerer veröffentlichten Analysen weisen

unzweifelhaft auf Citronensäure hin, — die erste auf wasserfreie, die zweite auf die gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Krystalle; und das neuerdings von Hrn. Kämmerer vorgeführte Kalksalz, welches 14 Moleküle Wasser enthalten soll, ist in den früheren Mittheilungen nicht erwähnt; ob demselben für sich allein eine Bedeutung zuzuerkennen ist, das dürfte höchst fraglich erscheinen.

Was mir von vornherein namentlich die grössten Zweifel an der Existenz einer neuen Säure erweckte, das war die Angabe, dass dieselbe in Alkohol und Aether vollständig unlöslich sei, eine Eigenschaft, die thatsächlich keine einzige der, dieser Gruppe nahestehenden mehrbasischen Säuren (wenn das auch in manchen Lehrbüchern angegeben sein mag) besitzt. Und die oben erwähnten, jetzt von Hrn. Kämmerer mitgetheilten Analysen sind, das wage ich mit aller Bestimmtheit zu behaupten, gewiss nicht mit einer in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz ausgeführt. Uebrigens bin ich gerade durch diese Erwägungen zuerst in dem Gedanken bestärkt worden, dass die sogenannte Hydrocitronensäure nichts Anderes, als ein saures citronensaures Salz sein möchte, und meinen Ausspruch, es sei dieselbe nur saures citronensaures Blei gewesen, möchte ich jetzt dahin erweitern, dass demselben wahrscheinlich auch noch ein saures Natronsalz beigemischt war; denn damit erklärt sich auch leicht die von Hrn. Kämmerer angegebene Zerfliesslichkeit seiner vermeintlichen Säure, und dass citronensaures Blei, durch Fällen des Natronsalzes mit Bleizuckerlösung dargestellt, auch bei noch so langem Auswaschen nicht leicht natronfrei erhalten werden kann, ist ja eine vielfältig bestätigte Thatsache. Ebenso ist es klar, dass beim Neutralisiren dieser sauren Salze mit kohlensaurem Natron, unter Abscheidung von kohlensaurem Blei, neutrales citronensaures Natron entstehen muss, und da Hr. Kämmerer (Marburger Ber. 1866, S. 21) selbst sagt, nur neutrale Salze untersucht zu haben, unter denen besonders das Natronsalz durch seine ausgezeichnete Krystallform charakteristisch sei, und da die Untersuchung dieses Salzes aufs Genaueste mit citronensaurem Natron und dem Krystallwassergehalt desselben (wie schon die früheren Angaben Heldt's — Ann. 97, 175 — zeigen) übereinstimmt, so kann doch gewiss Nichts näher liegen, als die von mir gezogene Schlussfolgerung.

Hr. Kämmerer behauptet nun neuerdings, die Hydrocitronensäure aufgebend, „dass die von ihm zuweilen(!) nach Einwirkung von Natrium auf Citronensäure beobachtete Säure Carballylsäure oder ein Isomeres derselben wäre.“ Aber wenn er in seiner Entgegnung (diese Ber. VIII, 735) weiter meint, „dass mit dieser Annahme auch alle analytischen Resultate (mit Hinzurechnung von 1 Molekül Krystallwasser zu

der im Vacuum getrockneten Säure), das Verhalten der Säure zu Eisenchlorid in neutraler Lösung, ihre Unlöslichkeit in Aether und die Zusammensetzung der Pyrosäure völlig übereinstimmt," — so ist eigentlich jedes Wort in dieser Behauptung, soweit sie die Carballylsäure betrifft, zu widerlegen, oder besser gesagt, durch allbekannte Thatsachen widerlegt; denn von der Carballylsäure weiss man, dass sie nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure frei von Krystallwasser erhalten wird und dass sie in Aether nicht unlöslich, sondern löslich ist. Was ferner das Verhalten derselben gegen Eisenchlorid anbetrifft, so hat ja Hr. Kämmerer kaum 8 Seiten vorher hervorgehoben, dass er diese Reaction als eine völlig unzuverlässige nachgewiesen habe; und die aus der Carballylsäure entstehende Pyrosäure (?) ist ja bekanntlich noch gar nicht dargestellt! — Die Behauptung aber, dass alle die von Hrn. Kämmerer angegebenen Thatsachen mit den Eigenschaften der Carballylsäure oder (?) eines Isomeren derselben (das bekanntlich auch noch nicht dargestellt ist) völlig übereinstimmten, die entzieht sich wohl einer jeden Kritik.

Schliesslich meint Hr. Kämmerer, so sehr er auch die Mängel der von ihm beigebrachten experimentellen Erhebungen fühle, fände er für die Wahrscheinlichkeit seiner Annahme eine Stütze in den Resultaten, welche er beim Studium anderer Citronensäurederivate erhalten habe, und in dieser Hinsicht führt er das von ihm erhaltene Amidocitronensäuretriamid an. Ueber diese Verbindung muss ich mich selbstverständlich vor der Hand jeder Bemerkung entschlagen; aber wenn dieselbe wirklich existirt, so ist jedenfalls der von Hrn. Kämmerer daraus abgeleitete Schluss, — dass damit bewiesen sei, „das sogenannte alkoholische Hydroxylatom (?) in der Citronensäure müsse sehr leicht zu Umsetzungen geneigt sein" — äusserst hypothetischer Natur; denn eine ganze Reihe anderer Thatsachen beweist auf das Evidenteste, dass dieser, in alkoholischer Bindung befindliche Hydroxylrest nicht leicht den Angriffspunkt für einfache Umsetzungen bietet, und wenn, wie Hr. Kämmerer angiebt, bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den Citronensäureäther ein derartiger, einfacher Austausch des Hydroxylrestes gegen den Amidorest erfolgt, so gestattet diese einzelne Reaction den bekannten Thatsachen gegenüber gewiss noch lange keinen allgemeinen Schluss auf die Umsetzungsfähigkeit der Hydroxylgruppe anderen Agentien gegenüber.

## XXVIII. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureäther.

Wie ich vor einiger Zeit (diese Ber. VIII, 157) gelegentlich erwähnte, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Roennefahrt Versuche

ausgeführt, um die Reaction von Natriumamalgam auf Citronensäureäther zu studiren. Meine damalige Angabe, dass bei vollständigem Abschluss von Wasser gar keine Einwirkung stattfindet, haben wir wiederholt bestätigt gefunden, und zwar nicht nur, wenn die beiden Körper allein mit einander zusammengebracht wurden, sondern auch, wenn absoluter Aether als Verdünnungsmittel diente. — Sobald Wasser mit ins Spiel kommt — mag es aus der atmosphärischen Luft angezogen oder tropfenweis zugesetzt werden — erfolgt eine Einwirkung, die sich aber niemals auf eine Aenderung in der Zusammensetzung der Citronensäure erstreckt, niemals eine Reduction derselben ergiebt. Den für unsere Versuche nöthigen Citronensäureäther haben wir auf die gewöhnliche Weise dargestellt; und es möchte dabei nur zu bemerken sein, dass es zur Erzielung einer günstigen Ausbeute vortheilhaft ist, die mit Salzsäuregas übersättigte, alkoholische Lösung zunächst noch einige Stunden lang in einem Kolben auf dem Wasserbade zu erhitzen und dann in einer offenen Schaale soweit einzudampfen, bis fast alle Salzsäure verschwunden ist. Die rückständige Masse wird mit Aether und einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, und aus der getrennten ätherischen Schicht, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, der Aethyläther im Wasserbad abgezogen. Der so als Rückstand erhaltene Citronensäureäther ist fast rein, liefert jedoch bei der Destillation zunächst immer Zersetzungsprodukte. Je öfter man aber das Destillat erneuten Fractionirungen unterwirft, um so geringer wird die Menge dieser Zersetzungsprodukte, und nach fünf- bis sechsmaliger Destillation treten sie nur noch in so unbedeutender Quantität auf, dass sie sich dem Nachweis durch die Analyse entziehen. Eine, mit auf solche Weise dargestelltem Aether, der nach unserm Thermometer einen ziemlich constanten Siedepunkt von 283° C. (uncorr.) zeigte, ausgeführte Analyse ergab:

C = 52.9 pCt., H = 7.7 pCt.
Berechnet: C = 52.15 pCt., H = 7.2 pCt.

Die Produkte, welche bei Gegenwart von wenig Wasser[1]) aus der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureäther hervorgehen, bestehen — abgesehen von unverändertem Citronensäureäther — im Wesentlichen aus citronensaurem, monoäthercitronensaurem und diäthercitronensaurem Natron, und zwar treten die beiden letzten Salze in um so grösseren Mengen auf, je langsamer und spärlicher der Wasserzusatz gegeben war. Nach dem Unterbrechen der Reaction versetzt man am besten, wenn nicht von vornherein Aether sulfuricus hinzugegeben war, die ganze Masse mit solchem, lässt das Quecksilber ablaufen und schüttelt die ganz trübe, viel feine Theilchen suspendirt

[1]) Bei Gegenwart von vielem Wasser entsteht nur citronensaures Natron.

enthaltende, ätherische Lösung mit etwa dem gleichen Volumen destillirten Wassers. Während der Citronensäureäther in der ätherischen Schicht gelöst bleibt, gehen natürlich die drei oben genannten Salze in die wässrige Lösung. Diese dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und extrahirt den erhaltenen, festen Rückstand mit starkem Alkohol. Ungelöst bleibt hierbei alles citronensaure Natron und ein Theil des monoäthercitronensauren Salzes, während der andere Theil des letzteren zugleich mit der ganzen Menge des diäthercitronensauren Salzes von dem Alkohol aufgenommen wird. Concentrirt man diese letztere Lösung, so krystallisirt beim Erkalten reines monoäthercitronensaures Natron aus, von dem man also das in Alkohol bedeutend leichter lösliche, diäthercitronensaure Salz durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol leicht trennen kann. Den andern Theil der Monoäthercitronensäure kann man aus dem in Alkohol unlöslichen Gemenge mit citronensaurem Natron am besten dadurch gewinnen, dass man in Wasser löst und mit salpetersaurem Blei die Citronensäure ausfällt. Die Monoäthersäure, deren Bleisalz in Wasser leicht löslich ist, befindet sich im Filtrat und kann, nach passendem Concentriren desselben, durch Zusatz von Silbersalpeter als Silbersalz gefällt werden.

Die Monoäthercitronensäure, durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung beim Eindunsten über Schwefelsäure in fächerförmig gruppirten, nadelförmigen Säulchen mit abgestumpften Endflächen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge ein Destillat, welches die Lieben'sche Alkoholreaction (Jodoformbildung) deutlich zeigt. Die Säure selbst haben wir nicht analysirt.

Das Natronsalz ist in Wasser äusserst löslich und leicht zerfliesslich — es krystallisirt in durchsichtigen, meist schön ausgebildeten, prismatischen Formen, in der Gestalt zwei auf einander gelegten Sargdeckeln ähnelnd. Seine Lösung giebt weder mit Chlorbarium, noch mit essigsaurem Blei Niederschläge; sobald man dieselbe aber mit Aetzbaryt erwärmt, scheidet sie unter Alkoholbildung citronensauren Baryt aus. — Die Analyse des aus alkoholischer Lösung erhaltenen Salzes ergab, nach dem Trocknen bei 100° C., einen Gehalt von 17.21 pCt. Na (berechnet 17.4 pCt.).

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, und kann, bei vorsichtigem Arbeiten, aus der heissen, wässrigen Lösung, ohne wesentlich Reduction zu erleiden, in fast farblosen, rhombischen Krystalltäfelchen erhalten werden. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung erfolgt Reduction, jedoch ohne Bildung eines Silberspiegels. Die Analyse der bei 100° C getrockneten Krystalle ergab:

C = 22.17 pCt., H = 2.29 pCt., Ag = 49.79 pCt.
Berechnet: C = 22.1 pCt., H = 2.3 pCt., Ag = 49.77 pCt.

Wir haben ausserdem durch Neutralisiren der freien Säure das Barytsalz und das Bleisalz dargestellt. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich, das erstere kann in übereinander geschobenen, treppenförmigen Krystallaggregaten erhalten werden, das letztere dunstet über Schwefelsäure zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein — bei längerem Erhitzen auf 100° C. erleiden sie beide Zersetzung, indem Alkohol entweicht und Citronensäure entsteht.

Von der Diäthercitronensäure haben wir im Ganzen nur geringe Quantitäten unter Händen gehabt. Die freie Säure scheint kaum im krystallisirten Zustande erhalten werden zu können. Wir haben uns darauf beschränkt, ihre Zusammensetzung durch eine Analyse des Natronsalzes festzustellen, sowie den Nachweis zu liefern, dass sowohl die freie Säure, wie ihre Salze beim Kochen mit überschüssiger Base Alkohol entstehen lassen und citronensaure Salze bilden.

Das Natronsalz, das, wie oben erwähnt, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist, zerfliesst nach dem Eindampfen an der Luft. Die eingedampfte, bei 100° C. zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab bei der Analyse einen Natriumgehalt von 8.89 pCt (berechnet 8.52 pCt.).

Blei- und Barytsalze, aus der freien Säure durch Neutralisiren mit den kohlensauren Metalloxyden dargestellt, sind in Wasser sehr leicht löslich und liefern beim Eindunsten über Schwefelsäure unkrystallinische, syrupartige, äusserst hygroskopische Massen, die durch längeres Erhitzen auf 100° C., unter Abgabe von Alkohol, Citronensäure entstehen lassen.

Ich beabsichtige nicht, die Untersuchung dieser Säuren weiter fortzusetzen.

Freiburg, den 25. Juni 1875.

---

## 257. Stahlschmidt: Die Constitution des Chlorkalks.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Scheibler.)

Ich habe nach vielfachen Versuchen die Ansicht gewonnen, dass der Chlorkalk sich nach folgender Formel bildet

$$3\,CaH_2O_2 + 4\,Cl = 2\,CaHClO_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Derselbe ist danach ein Kalkhydrat, in dem ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Kommt derselbe mit Wasser in Berührung, so zersetzt sich die Verbindung $CaHClO_2$ in $CaCl_2O_2$ und $CaH_2O_2$

$$2\,CaHClO_2 = CaH_2O_2 + CaCl_2O_2$$

dadurch erklärt sich denn einfach das Auftreten des Kalkhydrates und ebenso die Thatsache, warum dieses scheinbar in dem Chlorkalke befindliche freie Kalkhydrat durch fernere Einwirkung von Chlor nicht wieder in Chlorkalk überzuführen ist. — Analytische Belege für diese Auffassung, die mir jetzt schon zu Gebote stehen, werde ich in Kurzem der chemischen Gesellschaft ausführlich vorlegen.

---

## 258. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 1. Juni.)

### I. Ueber das Diphenyl von H. Lüddens.

In Folgendem theile ich die Resultate von Untersuchungen mit, die den Zweck hatten, — ausser einer handlichen Darstellungsweise des Diphenyls, welche beim Beginn der Untersuchungen nicht bekannt war — zu ermitteln, ob nicht beim Nitriren des Diphenyls zwei isomere Mononitrodiphenyle entständen.

Die eine Verbindung des Paramononitrodiphenyls war bekannt. G. Schultz (Ann. Chem. 174, 201) erwähnt von einer zweiten isomeren Verbindung nichts; A. Osten dagegen (diese Ber. VII, 170) führt an, dass neben dem Mononitrodiphenyl (Para-) eine zweite, wie ihm schiene, isomere Nitroverbindung entstände. Diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Neben dem Paranitrodiphenyl entsteht beim Nitriren stets eine bedeutende Menge der isomeren (Ortho-) Verbindung.

---

Die Darstellung des Diphenyls geschah nach dem Berthelot'schen Verfahren, das sich in folgender Form ausgezeichnet bewährte. Der Benzoldampf wurde nicht nur durch schwaches Kochen des Benzols auf dem Sandbade, sondern ausserdem noch mit einem Kohlensäurestrom durch eine eiserne, in der Mitte mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre, die durch einen gewöhnlichen (Gas-) Verbrennungsofen bis zur hellen Rothgluth erhitzt wurde, getrieben. Der stete Kohlensäurestrom thut gute Dienste, theils in der Erhaltung eines ebenmässigen Benzoldampfstromes, theils höchst wahrscheinlich durch Verdünnung des Benzoldampfs und Verhinderung weitgehender Wasserstoffabspaltung. Es setzte sich immer nur sehr wenig Kohle bei diesem Verfahren in den Röhren ab.

Das in zwei gekühlten Vorlagen verdichtete Destillationsprodukt wurde, nachdem alles Benzol durchgetrieben war, wieder in den Destillationskolben hineingethan, ohne weiter den Apparat auseinander zu nehmen, und dasselbe Verfahren von Neuem begonnen; aber diesmal nur, um vielleicht zwei Drittel der ganzen Menge durchzutreiben.

Das übrige Drittel wurde in eine Retorte gegossen und dieselbe Operation von vorn mit dem jetzigen Destillationsprodukt begonnen. Nach dem Abdampfen des gesammelten Destillationsproduktes auf dem Wasserbad erstarrte die zurückbleibende Masse beim Abkühlen sehr rasch. Aus dieser festen Masse wurde dann mit Wasserdämpfen das reine Diphenyl abgetrieben.

Diese Darstellungsweise hat manche Aehnlichkeit mit der, welche während unserer Arbeit von Fittig (Ann. Chem. 172, 109) und G. Schultz (Ann. Chem. 174, 201) veröffentlicht wurden. Fittig giebt aber an, dass mindestens ein Gasdruck von 3 Centim., also mehr als normaler Druck, zu der Operation erforderlich sei. Ich habe den hiesigen Gasdruck, der durchaus genügend war, gemessen und gefunden, dass er nur 21 Mm. betrug. Schultz hat seine Röhre immer in einem Kohlenofen geglüht.

---

Zur Herstellung der beiden isomeren Mononitrodiphenyle erwiesen sich folgende Verhältnisse als die günstigsten: 15 Grm. Diphenyl wurden in der Wärme in 60 Grm. Eisessig gelöst, nachdem sich die Lösung auf circa 60° abgekühlt, wurde ein ebenfalls nicht ganz kaltes Gemisch von 48 Grm. rauchender Salpetersäure und 48 Grm. Eisessig dazugethan.

Nach dem sorgfältigen Auskrystallisiren des Mononitrodiphenyls vom Schmelzpunkt 118° befand sich dann in der letzten Mutterlauge stets eine beträchtliche Menge der isomeren Verbindung. In der Winterkälte aus einer mit Wasser möglichst verdünnten, alkoholischen Lösung krystallisirt, erschien die Verbindung in der Form schöner, hellgelber, fast farbloser Krystalle, die nach und nach zu zolllangen, ziemlich breiten und dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 87° anwuchsen.

Von dem bei 113° schmelzenden Mononitrodiphenyl hat Schultz nachgewiesen, dass es eine Paraverbindung sei. Da nun beim Auftreten zweier Isomeren neben der Paraverbindung selten die Meta-, sondern stets hauptsächlich die Orthoverbindung auftritt, so muss dieses neue, bei 87° schmelzende Nitrodiphenyl die Orthoverbindung sein. Ausserdem führt auch Pfankuch in dem „Journal für praktische Chemie 1872, 106" an, dass er beim Erhitzen von metanitrobenzoesaurem Kalk mit Phenolkalium das Metanitrodiphenyl erhalten habe, mit dem Schmelzpunkt 86°

Um den Schmelzpunkt des Dinitrodiphenyls (Para-) über den noch verschiedene Angaben vorliegen, festzustellen, habe ich eine Menge von dieser Verbindung dargestellt. Fittig giebt den Schmelzpunkt bei 213° an; Schultz hat denselben bei 233° gefunden. Ich fand den Schmelzpunkt bei 229—230°. Diese geringe Verschiedenheit von der Schultz'schen Angabe mag an einer Verschiedenheit unserer Thermometer liegen.

Bei der Reduction des Orthonitrodiphenyls, Schmelzpunkt 37°, mittelst Zinn und Salzsäure trat der jetzt verschieden betrachtete Fall ein, dass das Reductionsprodukt eine gechlorte Base war. In der allerneuesten Zeit ist dieser Fall auch anderweitig von Fittig (diese Ber. VIII, S. 15) und von Jannasch (Ann. der Chem. 176, 55) hervorgehoben worden. Es ist jedoch ein Irrthum, wenn man diese Beobachtung für neu hält. Solche gechlorte Basen, die bei der Reduction von Nitrokörpern mittelst Zinn und Salzsäure entstehen, sind schon Jahre lang bekannt. Man vergl. diese Ber. II, S. 553 (Tawildarow) und II, S. 661 (Beilstein und Kuhlberg). Die Erklärung der Thatsache ist meiner Meinung nach einfach. Ein Nitrokörper kann oxydiren; warum nicht unter Umständen auch die Salzsäure und zwar zu freiem Chlor, welches dann substituirend wirkt.

Dieses gechlorte Orthoamidodiphenyl (mit Wasserdämpfen leicht flüchtig) ist in Wasser wenig löslich, leichter in Natronlauge, zerfliesslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus einer mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung in langen, farblosen, federartig verzweigten Krystallen, Schmelzpunkt 48°. Sie bildet in Wasser sehr leicht lösliche Salze, die gut krystallisiren, aber alle dadurch ausgezeichnet sind, dass sie sich ungeheuer leicht zersetzen unter Verlust ihrer Säure. Die Salze haben folgende Zusammensetzung:

1. $\left(\begin{matrix} C^6 H^5 \\ \vdots \\ C^6 H^3 Cl N H^2 \end{matrix}\right) H Cl$; 2. $(C^{12} H^8 Cl N H^2)^2 H^2 SO^4$;

3. $(C^{12} H^8 Cl N H^2) H N O^3$; 4. $(C^{12} H^8 Cl N H^2 . H Cl)^2 Pt Cl^4$.

Auch zwei Verbrennungen stimmen für die gechlorte Base, sobald man annimmt, dass dieselbe mit einem Molekül Wasser krystallisirt $C^{12} H^8 Cl N H^2 . H^2 O$.

Die chlorfreie Base des Orthoamidodiphenyls wurde darauf dargestellt durch Reduction des Orthonitrodiphenyls mittelst Zinn und Eisessig. Sie schmilzt bei 44—45°. Ihre Salze sind in Wasser alle sehr leicht löslich und zeigen grosse Krystallisationsfähigkeit.

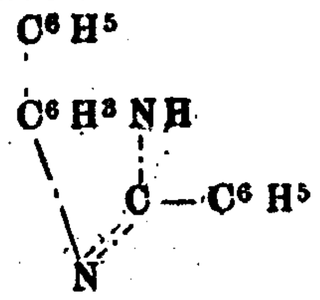
Bei den nun folgenden Untersuchungen ging ich aus von dem Paraamidodiphenyl, Schmelzpunkt 49°, an welchem durch Benzoylirung, darauf folgende Nitrirung und schliesslich Reduction das Entstehen einer Anhydrobase, wie solche aus analogen Körpern vor kurzer Zeit gebildet worden sind, gezeigt wurde.

Das monobenzoylirte Paraamidodiphenyl wurde leicht erhalten durch Erhitzen von Paraamidodiphenyl mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid in einer zugeschmolzenen Röhre. Der Körper $C^{12} H^9 N H C O C^6 H^5$ schmilzt bei 226°, ist in kochendem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, löst sich, wenn auch immerhin noch schwierig, in warmem Eisessig.

Die Einführung einer Nitrogruppe in diese Verbindung geschieht leicht nach folgenden Angaben: 5 Grm. der Verbindung werden gelöst in 200 Gr kochendem Eisessig; man lässt auf etwa 70° abkühlen und thut dann zur Lösung ein Gemisch von rauchender Salpetersäure mit der gleichen Menge Eisessig. Die entstehende Nitroverbindung $C^{12}H^{8}\begin{matrix}NHCOC^{6}H^{5}\\NO^{2}\end{matrix}$ ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem. In kochendem Eisessig gelöst, krystallisirt sie beim Erkalten aus in schönen Nadeln von ausgezeichnet gelber Farbe, Schmelzpunkt 142—143°

Wenn man nicht unter obigen Verhältnissen nitrirt, sondern verhältnissmässig mehr Salpetersäure anwendet, so entsteht die Dinitroverbindung $C^{12}H^{7}\begin{matrix}NHCOC^{6}H^{5}\\(NO^{2})^{2}\end{matrix}$ Diese schmilzt bei 206°, krystallisirt aus Eisessig ebenfalls ausgezeichnet in schönen, gelben Nadeln.

Die Reduction von $C^{12}H^{8}\begin{matrix}NHCOC^{6}H^{5}\\NO^{2}\end{matrix}$ wurde in Eisessiglösung mittelst Zinn ausgeführt. Sie ging jedesmal sehr rasch vor sich. Die entstehende Anhydrobase:




krystallisirt aus alkoholischer Lösung in concentrisch gruppirten, dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 197—198°.

Die Salze dieser Base zeichnen sich alle durch eine äusserst schwere Löslichkeit im Wasser aus; dagegen sind sie alle in Alkohol bedeutend löslicher.

## II. Ueber die Vertretung der Wasserstoffatome im Benzol von H. Hübner.

Die vorhergehenden und viele andere, zum Theil im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen, so auch eine noch nicht vollendete Abhandlung von H. Morse, (diese Berichte VII, 1319) bestärkten mich immer mehr in der allerdings noch nicht sicher begründeten Ueberzeugung, dass bei der Vertretung der Wasserstoffatome zur Darstellung der mehrfach substituirten Benzole, die eintretenden negativen oder sauren Gruppen oder Grundstoffe zu dem weniger negativen oder sauren Bestandtheil, der bereits für Wasserstoff in das Benzol eingetreten ist, sich in die sogenannte Para- und wohl ebenso leicht, daher meist gleichzeitig in die sogenannte Orthostelle einfügen.

Die Gruppen oder Grundstoffe müssen sich eben in diesem Fall

nach entschieden gegensetzlich zu einander oder zu einem dritten Stoffe verhalten.

Man könnte daher diese Beziehung des wenigst sauren Bestandtheils zu den am leichtesten durch saure Bestandtheile vertretbaren Wasserstoffatomen durch folgendes Bild ausdrücken

in dem die starken Striche die Haupteinflüsse anzeigen.

Aus dieser Annahme folgt sogleich, dass wenn ein saurer oder negativer Bestandtheil sich im Benzol befindet und ein zweiter ebenfalls saurer Bestandtheil tritt hinzu, dieser zweite saure Bestandtheil, die sog. Ortho- und Parastelle möglichst vermeiden, also hauptsächlich in die sogenannten Metastellen eintreten wird.

Diese Ansichten sind bereits in der noch nicht gedruckten Dissertation von Morse auf meine Veranlassung etwas ausgeführt worden. Hier sollen uns folgende Beispiele das Gesagte für einige Hauptfälle erläutern.

I. 1) *a*) Im Toluol, in dem $CH_3$ als positivster Bestandtheil angesehen werden darf, entsteht mit Cl, Br, $NO_3H$ das Para- und Ortho-Chlortoluol, -Bromtoluol, -Nitrotoluol.

*b*) Diphenyl giebt mit $NO_3H$ Para- und Orthonitrodiphenyl,

2) Phenol (die OH-Gruppe als + Gruppe zu den eintretenden Bestandtheilen genommen) giebt mit $NO_3H$ Para- und Orthonitrophenol, ebenso scheinen sich Cl und Br zum Phenol zu verhalten.

3) Acet- oder Benzanilid ($NH(CO.C_xH_y$ als + Gr.) geben mit $NO_3H$ Para- und Orthonitrobenzanilid und Nitroacetanilid (?). Ebenso scheinen sich Cl und Br zu verhalten.

4) Benzoësäure giebt mit $NO_3H$, Cl oder Br, da die Carboxylgruppe gegen die $NO_2$-Gruppe oder das Cl oder Br nicht gegensächlich genug ist, wesentlich die sog. Metaverbindungen, neben kleinere Mengen der Para- und Orthoverbindungen.

II. Für drei durch andere Bestandtheile vertretene Wasserstoffatome im Benzol kann man folgende Beispiele geben.

1) Parabromtoluol giebt mit $SO_4H_2$ behandelt wesentlich das Orthosulfibromtoluol (bezogen auf $CH_3$), neben einer kleinen Menge der zweiten möglichen Verbindung. Die hierher gehörigen isomeren Verbindungen sind nicht vollständig genug in Beziehung auf die Stellung der Sulfigruppe untersucht um als Beispiel benutzt werden zu können.

2) Benzoylirtes Paramidotoluol giebt (bezogen auf $NH.COC_6H_5$) mit $NO_3H$ nur eine Orthoverbindung, Orthonitroparabenzotoluid.

3) *a*) Paranitrophenol giebt (bezogen auf OH) mit $NO_3H$ das Orthoparanitrophenol allein.

*b*) Orthonitrophenol giebt dieselbe Verbindung (Orthoparanitrophenol) und Diorthonitrophenol.

*c*) Metanitrophenol wird wohl hauptsächlich zwei Orthometanitrophenole und Parametanitrophenol geben.

4) Salicylsäure und $NO_3H$ geben, auf die OH-Gruppe bezogen, Orthonitroorthocarboxylhydroxlbenzol und gleichzeitig Paranitroorthocarboxylhydroxylbenzol.

5) Para- und Orthonitrophenol mit $SO_4H_2$ behandelt und dann amidirt geben dieselben Sulfiverbindungen wie die entsprechenden Amidophenole, wenn diese mit $SO_4H_2$ behandelt werden, da die Amidogruppe durch Verbindung mit $SO_4H_2$ vor dem Eintritt der Sulfigruppe in die der Nitrogruppe gleichartige, saure Sulfatamidogruppe $NH_2.H.OSO_2OH$ übergeht.

III. Für vier durch andere Bestandtheile vertretene Wasserstoffatome im Benzol kann man folgende wenige Beispiele mit einiger Wahrscheinlichkeit anführen.

1) *a*) Diorthonitrophenol und $NO_3H$ geben Diorthoparanitrophenol (Pikrinsäure).

*b*) Orthoparanitrophenol und $NO_3H$ müssen dieselbe Verbindung geben.

*c*) Die anderen Dinitrophenole werden wohl zwei Orthometaparanitrophenol geben.

Weitere Ausführungen behalte ich mir vor.

Göttingen, den 29. Juni 1875.

## III. Ueber Nitrobenztoluidine und die Einwirkung von Wasserstoff auf dieselben von W. Kelbe.

Bei der Nitrirung des Parabenztoluids entsteht nur eine Mononitroverbindung neben einer Dinitroverbindung. Die Mononitroverbindung giebt bei der Behandlung mit Wasserstoff eine Anhydrobase.

Das in farblosen Nadeln krystallisirende Parabenztoluidin schmilzt bei 155° und wird durch Alkalien leicht in Toluidin und Benzoësäure zerlegt.

Das Mononitroparabenztoluidin aus alkoholisch-alkalischer Lösung krystallisirt, in welchem Lösungsmittel das Dinitroparabenztoluidin gelöst bleibt, bildet lange, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 143° schmelzen. Mit Chlorwasserstoff auf 200° erhitzt, wird die Verbindung leicht in Benzoësäure und Nitrotoluidin zerlegt. Dieselbe Benzoylverbindung (Schmelzpunkt 146°) scheint Limpricht auf einem andren Weg erhalten zu haben.

Das von mir dargestellte Metanitroparatoluidin

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . N\overset{m}{O_2}\overset{p}{N}H_2$$

schmilzt bei 110° und krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln.

Es scheint diese Verbindung mit der einen von Beilstein und Kuhlberg dargestellten entsprechenden Nitroamidoverbindung übereinzustimmen.

Das Nitrotoluidin gab mit Wasserstoff behandelt eine Diamidoverbindung, deren schwefelsaures Salz in rothen Nadeln krystallisirte:

Anhydrodiamidobenztoluidin $C_6H_3 . CH_3 . N{=}C . C_6H_5$ (N: H, H, OH)

Das Mononitrobenztoluidin giebt mit Zinn und Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Zinnsalz, das mit Schwefelwasserstoff zerlegt, ein in Wasser schwerlösliches salzsaures Salz einer Anhydrobase liefert. Dies Salz wird durch Lösen in kochendem Wasser vom Schwefelzinn getrennt und mit kohlensaurem Natrium zerlegt.

Man erhält die Base in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 232 bis 233° schmelzen. Die Base ist flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalilauge. Kalilauge oder Salzsäure scheiden bei 250° aus der Verbindung die Benzoylgruppe nicht ab; auch wird dieselbe, sehr lange Zeit hindurch mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, nicht nitrirt. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Base, obgleich sie ein Molekül Wasser bindet, dennoch eine Anhydrobase ist und die oben angeführte oder die folgende Zusammensetzung hat: $C_6H_3 . CH_3 N$ (OH, H, C $C_6H_5$, N H) Diese Formel wird ferner dadurch bestätigt, dass die Base mit Benzoylchlorid auf 200° erhitzt, nicht eine Benzoylgruppe aufnimmt, also wohl keine Amidogruppe mehr enthält, sondern das salzsaure Salz der Base neben Benzoësäure giebt.

$$C_6H_3 . CH_3 . N{=}C . C_6H_5 + C_6H_5 . CO . Cl$$
(N: H, H, OH)

$$= C_6H_3 . CH_3 . N{=}C . C_6H_5 + C_6H_5COOH.$$
(N: H, H, Cl)

Die Base Base giebt folgende Salze:

1. $(C_{14}H_{22}N_2)_2SO_4 . H_2$. Farblose in Wasser und Alkohol lösliche, leicht Schwefelsäure abgebende Nadeln. Jemehr die Kohlen-

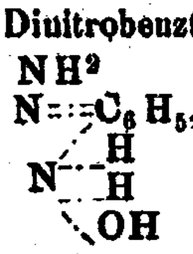
wasserstoffe in den Salzen vorherrschend, destomehr scheinen die Salze in den Lösungsmitteln der Kohlenwasserstoffe löslich zu sein.

2. $(C_{14}H_{12}N_2)HCl$. Farblose in Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerlösliche, leicht Salzsäure abgebende Nadeln.

Das salpetersaure und oxalsaure Salz der Base bilden ebenfalls farblose Nadeln.

Das Dinitrobenztoluid $C_6H_2 . CH_3 . (NO_2)_2NH . COC_6H_5$ schmilzt bei 186° und bildet farblose Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und durch alkoholische Alkalilauge oder durch Salzsäure bei 150° zerlegt werden.

Aus dieser Verbindung entsteht dann ein bei 168° schmelzendes Dinitrotoluidin, auf die Methylgruppe bezogen, wohl Dinetanitroorthoamidotoluol. Die Verbindung ist in heissem Wasser löslich. Durch Behandlung des Dinitrobenztoluids mit Wasserstoff entsteht die Base



$C_6H_2 \quad CH_3 . N{=}C_6H_5$, dieselbe krystallisirt schlecht in grauen, undurchsichtigen Nadeln, die bei 182—183° schmelzen, sie ist unlöslich in heissem Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

Die Base bildet folgende Salze:

1. $C_{14}H_{13}N_3 . SO_4 . H_2 . H_2O$, undurchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. In diesem Salz haftet die Schwefelsäure wohl an der Amidogruppe.

2. $C_{14}H_{13}N_3 . HCl$. Blättchen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Hier kann die Salzsäure an die Stelle des Wassers in der Base getreten sein.

Das salpetersaure und das oxalsaure Salz bilden kleine Nadeln.

Aus dem Dinitrobenztoluid entsteht mit Schwefelwasserstoff ein Amidonitrobenztoluid $C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . NH_2 . (NH . COC_6H_5)$, das bei 137—139° schmilzt und aus Wasser in ganz kleinen, rothen Nadeln krystallisirt.

---

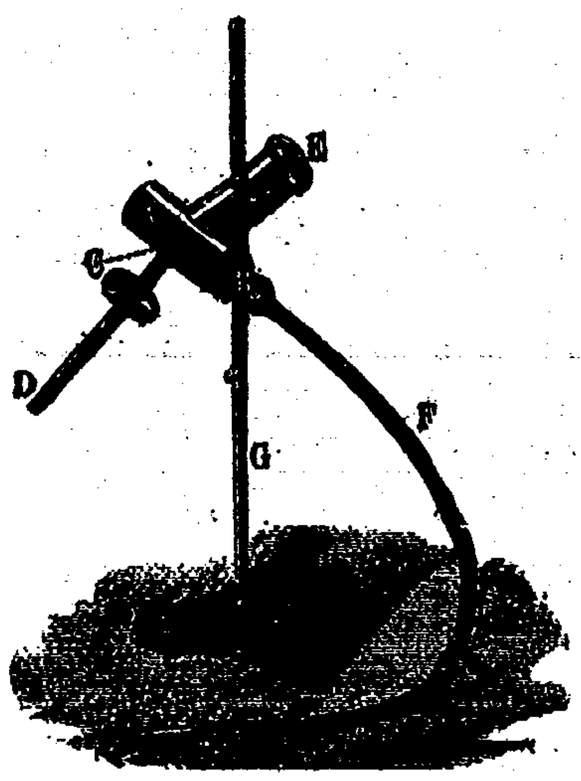
## 259. J. Landauer: Ueber eine an Theile eines gewöhnlichen Löthrohres anzubringende Standvorrichtung.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Bei der Anwendung des Löthrohres ist es bekanntlich oft vortheilhaft sich eines Standlöthrohres zu bedienen, um während des Arbeitens beide Hände frei zu haben und die Körperhaltung nach Wunsch ändern zu können.

Die in der nebenstehenden Figur abgebildete Standvorrichtung ist

von anderen Constructionen dadurch unterschieden, dass sie sich an Theile eines gewöhnlichen Löthrohres, ohne dessen sonstige Verwendung zu beschränken, anbringen lässt und einen nach jeder beliebigen Richtung hin gehenden Luftstrom hervorzubringen gestattet.




Die Messinghülse *A*, zur Aufnahme des Windkastens *B* bestimmt, ist am Stativ *G* auf und ab beweglich, sowie im Kreise drehbar und kann mittelst der Klemmschraube *E* überall festgestellt werden. Die Hülse besitzt einen Querschnitt *C*, welcher sich über die Hälfte ihres Umfanges erstreckt und eine Breite hat, die dem Durchmesser des Seitenrohres *D* entspricht. Dieser Ausschnitt dient dazu, den Windkasten mit dem eingefügten Seitenrohr so drehen zu können, dass letzterem jede Neigung gegeben werden kann. Einer von selbst eintretenden Drehung des Windkastens wird durch einen an der Hülse angebrachten, klemmenden Spalt vorgebeugt. Das Einblasen der Luft geschieht durch den mit länglichem Mundstück versehenen Kautschukschlauch *F*. Nimmt man Seitenrohr und Windkasten aus der Hülse und ersetzt den Kautschukschlauch durch ein Windrohr, so besitzt man ein Löthrohr von der gewöhnlichen Form.

Die oben beschriebene Standvorrichtung ist nach meinen Angaben vom Mechanicus Bornhardt hisselbst angefertigt und von demselben, nebst vollständigem Löthrohr zum Preise von 7 Mark 50 Pf. zu beziehen.

Braunschweig, 28. Juni 1876.

---

## 260. Ira Remsen: Bemerkung zu der Arbeit von C. Böttinger.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Im 19. Hefte der Berichte des vorigen Jahres, sowie im 6 Hefte dieses Jahrganges befinden sich Mittheilungen von C. Böttinger, worin er die Darstellung von Ortho- und Parasulfobenzoësäuren durch Oxydation der entsprechenden Toluolsulfosäuren anzeigt. Schon vor langer Zeit habe ich mich mit diesem Gegenstande beschäftigt, und die Resultate meiner Untersuchungen über die Parasulfobenzoësäure

in dem *American Journal of Science and Arts*[1]) veröffentlicht. Ferner im ersten Jahrgang des Berichtes für reine Chemie[2]) befindet sich ein ziemlich vollständiger Auszug dieser Abhandlung. In der Abhandlung, so wie in dem Auszug wird eine vollständig befriedigende Methode zur Darstellung der Sulfobenzoësäure aus Toluolsulfosäure beschrieben. Das Lesen dieser Beschreibung hätte Hrn. Böttinger einige Mühe erspart.

Seit der Zeit meiner oben erwähnten Publication ist es mir leider unmöglich gewesen, meine chemische Arbeiten fortzusetzen, und bin ich erst vor Kurzem in den Stand gesetzt, meine unterbrochenen Untersuchungen wieder aufzunehmen. Ich hatte immer die Absicht, Versuche zur Darstellung der Orthosulfobenzoësäure zu wiederholen und habe auch verschiedene Versuche in diese Richtung gemacht. In meiner Originalabhandlung wird ganz genau angegeben, dass das Produkt der Oxydation der Toluolsulfosäuren mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure verwandelt wird. Aber das Auftreten der Salicylsäure unter den angegebenen Umständen ist kein Beweis für die vorherige Bildung und die Gegenwart der Orthosulfobenzoësäure; denn, wie A. Wolkow[3]) gefunden, lässt sich die Salicylsäure leicht aus Orthotoluolsäure durch Schmelzen mit Kali erhalten. Ich habe aber noch das Produkt der Oxydation der Toluolsulfosäure sehr sorgfältig untersucht, und habe neben der Parasulfobenzoësäure darin keine Säure von der Formel einer Sulfobenzoësäure gefunden. Ein Bariumsalz wurde analysirt, welches Zahlen gab, die annähernd für orthotoluolsulfosaures Barium stimmten. Damals zog ich den Schluss, dass die Orthotoluolsulfosäure sehr schwer von dem Oxydationsgemisch angegriffen und wenn die Oxydation erreicht, die Säure vollständig verbrannt wird. Dieser Schluss scheint mir immer noch gerechtfertigt.

Ich habe ferner versucht, die Orthotoluolsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu verwandeln, Dieser Versuch, der ein Jahr vor der Publication von Hrn. Weith[4]), worin er die schöne Umwandlung der Orthotoluylsäure in Phtalsäure beschreibt, angestellt wurde, hat zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Was die Einwirkung der Salpetersäure auf die Toluolsulfosäuren betrifft, so habe ich keine besseren Resultate als Hr. Böttinger erhalten. Da das *American Journal of Science and Arts* den meisten deutschen Chemikern nicht zugänglich zu sein scheint, so werde ich

---

[1]) Vol. V. p. 179. 274. 354. 1873.
[2]) Bd. I. p. 314. 1874.
[3]) Zeitschrift für Chemie, N. F. 6. 321.
[4]) Diese Berichte VII, 1057.

demnächst eine Uebersetzung meiner Abhandlung an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie zur Veröffentlichung übersenden.

Williams College, U. S. A.

---

## 261. Oscar Emmerling: Ueber einige Verbindungen der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXLIX; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Von den drei isomeren Monochlorbenzoësäuren ist die Chlordracylsäure in ihren Verbindungen am wenigsten studirt; es war daher nicht uninteressant, die letztere nach dieser Richtung hin einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Die bei den angestellten Versuchen benutzte Parachlorbenzoësäure ist durch Oxydation aus dem käuflichen Monochlortoluol, welches zwischen 150—160° siedet, dargestellt worden. Als Oxydationmittel hat der Verfasser nicht, wie bisher, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder Salpetersäure, sondern Kaliumpermanganat angewendet. Die Einwirkung der beiden ersten Agentien geht nur sehr langsam und unvollständig von Statten, geringe Mengen Chlortoluol brauchen in diesem Falle Tage, um oxydirt zu werden, während selbst grössere Quantitäten dieser Verbindung sich durch Kaliumpermanganat rasch und vollständig in Monochlorbenzoësäuren umwandeln lassen. Bei der Oxydation des Chlortoluols verfährt man am besten in folgender Weise: Ein Theil Chlortoluol und 3 Theile Permanganat in sehr verdünnter Lösung werden in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler gekocht, in 4—5 Stunden ist die anfangs tiefrothe Flüssigkeit entfärbt. Zweckmässig kehrt man jetzt den Kühler um und destillirt etwa unangegriffenes Chlortoluol ab. Die Flüssigkeit wird sodann heiss von dem niedergefallenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die gebildeten Säuren scheiden sich in weissen Flocken aus. Ich habe bei dieser Operation immer nur zwei Monochlorbenzoësäuren erhalten, die Ortho- und Parasäure, und zwar erstere in weit grösserer Menge als letztere; das angewandte Chlortoluol war daher ein Gemisch aus vorwiegend Ortho- und Parachlortoluol, enthielt dagegen keine wahrnehmbare Mengen von Metachlortoluol. Durch einfaches Kochen mit Wasser, in dem die Orthosäure sehr leicht, die Parasäure sehr schwer löslich ist, lassen sich beide Säuren gut von einander trennen. Die Chlordracylsäure stellt, mehrfach in Ammoniak gelöst, und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, eine weisse, erdige Masse dar, die in schönen Nadeln sublimirt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 234°. (235—236° Beilstein & Geitner[1]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 336.

Durch die Elementaranalyse wurde die Reinheit der erhaltenen Säure constatirt:

| | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|
| C | 53.67 | 53.45 |
| H | 3.19 | 3.20. |

Die Chlordracylsäure liefert ein schön krystallisirtes, in heissem Wasser lösliches Silbersalz; dieses sowohl, wie das sehr leicht lösliche Natriumsalz sind wasserfrei. Das Bleisalz bildet einen weissen, unkrystallinischen Niederschlag, das Eisensalz hat ein dem Eisenbenzoat sehr ähnliches Aussehen. Bei der Analyse des Natrium- und Silbersalzes habe ich folgende Zahlen erhalten:

I. Natriumsalz, $C_6H_4Cl, COONa$

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Natrium | 13.08 | 12.88. |

II. Silbersalz, $C_6H_4Cl, COOAg$

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Silber | 40.71 | 40.98. |

## Chlorid der Chlordracylsäure.

Phosphortrichlorid wirkt beim Erwärmen auf Chlordracylsäure sichtbar ein, die Masse verkohlt jedoch bei stärkerem Erhitzen sehr leicht und die Ausbeute an Säurechlorid ist stets sehr gering. Bessere Resultate liefert Phosphorpentachlorid. In einer Retorte mit Kühler bringt man die berechneten Mengen der beiden Substanzen zusammen, mischt sorgfältig mit einem Glasstabe und erwärmt vorsichtig, bis das eintauchende Thermometer auf 140° gestiegen ist. Alsdann giesst man die flüssige Masse in einen kleinen Kolben und destillirt ab. Beim Erkalten des Destillats scheidet sich in der Regel noch etwas unangegriffenes Phosphorsuperchlorid aus. Aus der, von letzterem abgegossenen Flüssigkeit gelingt es leicht, einen bei 220—222° siedenden Antheil zu gewinnen. Wie aus den damit angestellten Elementaranalysen hervorgeht, besteht derselbe aus reinem Chlordracylsäurechlorid.

| | Theorie. | Versuch. I. | Versuch. II. |
|---|---|---|---|
| C | 48.00 | 47.84 | 48.09 |
| H | 2.28 | 2.52 | 2.30 |
| Cl | 40.06 | 40.23 | — |

Dieser Körper bildet eine schwere, an der Luft rauchende, dem Benzoylchlorid ähnlich riechende Flüssigkeit vom Vol. Gew. 1.377. Wie das Benzoylchlorid bricht auch die neue Verbindung das Licht sehr stark und zersetzt sich mit Wasser leicht in Chlordracylsäure und Salzsäure.

### Amid der Chlordracylsäure.

Vom Chlordracylsäurechlorid ausgehend habe ich zunächst das Amid dargestellt. Das Chlorid wurde zu diesem Zwecke mit wässerigem Ammoniak vermischt, wobei sich, namentlich nach dem Umrühren, das Amid als weisse feste Masse ausschied. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4Cl, COCl + 2NH_3 = C_6H_4Cl, CONH_2 + H_4NCl.$$

Um auch die in Wasser gelösten Antheile des Chlordracylsäureamids zu gewinnen und das gleichzeitig gebildete Ammoniumchlorid zu entfernen, wurde das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether digerirt. Aus der vom Ammoniumchlorid abfiltrirten ätherischen Lösung schied sich das Amid beim Verdunsten des Aethers in sehr schönen Nadeln aus, die, nochmals umkrystallisirt, ganz farblos waren und bei 170° (uncorr.) schmolzen. Das Amid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die damit angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

| | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|
| C | 54.25 | 54.01 |
| H | 4.27 | 3.97 |
| N | 9.00 | 9.24 (volum. best.) |

### Anilid der Chlordracylsäure.

Das Anilid der Chlordracylsäure erhält man bei dem Zutropfen von Anilin zu dem Chlordracylsäurechlorid. Es bildet sich dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_4Cl, COCl + 2C_6H_5H_2N = C_6H_4Cl, COC_6H_5HN + C_6H_7NHCl.$$

Chlordracylsäureanilid und salzsaures Anilin. Letzteres entfernt man durch Waschen mit Wasser, in welchem das Anilid sehr schwer löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt das Anilid in prachtvollen, durchsichtigen Krystallnadeln mit seideartigem Schimmer; dieselben besitzen den Schmelzpunkt 194°. Bei der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

| | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|
| C | 81.04 | 81.26 |
| H | 5.22 | 5.55 |
| N | 7.30 | 7.23 (als $H_3N$ best.). |

### Aether der Chlordracylsäure.

Den Aethyläther der Chlordracylsäure habe ich weder durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, noch durch Digeriren von Chlordracylsäurechlorid mit absolu-

ten Alkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 100° rein erhalten können. Im letzteren Falle wird das Chlorid allerdings zersetzt, aber die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Masse enthielt stets grössere Mengen zurückgebildeter Chlordracylsäure. Diese konnte durch Waschen mit verdünnten Alkalien nicht entfernt werden, da der, wie es scheint, sehr unbeständige Aethyläther unter diesen Umständen bereits verseift wird. Da die Methyläther sich nach den vorliegenden Erfahrungen im Allgemeinen leichter bilden und beständiger erweisen, als die Aethyläther, so habe ich versucht, zunächst den Methyläther der Chlordracylsäure darzustellen und dabei mit Erfolg den nachstehenden Weg eingeschlagen. Das vollständig getrocknete Silbersalz der Chlordracylsäure wurde mit überschüssigem, reinem Methyljodid in einem zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden auf 100° erhitzt. Es hatte sich nach dieser Zeit reichlich Silberjodid abgeschieden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten unter der Luftpumpe blendend weisse, grosse Nadeln. Dieselben lösen sich ausserordentlich leicht in Alkohol, schmelzen bereits unter Wasser und werden, einmal flüssig, nur sehr schwierig wieder fest. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 42° C. gefunden. Die bei der Verbrennung der neuen Verbindung erhaltenen Zahlen machen es unzweifelhaft, dass dieselbe der Methyläther der Chlordracylsäure, $C_6H_4Cl, COCH_3$, ist. Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|
| C | 56.30 | 56.25 |
| H | 4.10 | 4.14. |

## Chlorid und Aethyläther der Chlorsalylsäure.

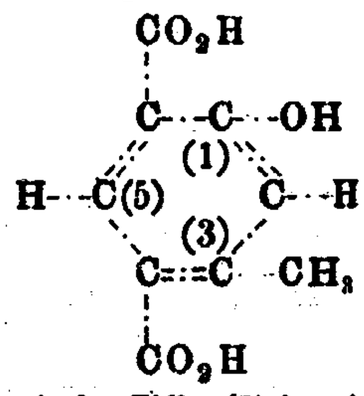
Auch die als Nebenprodukt gewonnene Orthochlorbenzoësäure habe ich in ähnlicher Weise wie die Chlordracylsäure mit Phosphorpentachlorid behandelt und dabei ein Chlorid erhalten, welches bei 235—238° siedet. Mit absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 100° erhitzt, lieferte dieses einen Aether, der bei 237—241° siedet und einen angenehmen, obstartigen Geruch besitzt. Kekulé[1]) giebt an, dass er durch Behandeln von Salicylsäure mit Phosphorpentachlorid ein hochsiedendes Reactionsprodukt (Chlorsalylsäurechlorid) erhalten habe, welches mit Alkohol einen Aether lieferte vom Siedepunkt 238—242°. Offenbar hatte er dieselben Körper in der Hand wie ich.

[1]) Neues chem. Handwörterbuch der Chemie, Artikel: Chlorbenzoësäure.

## 262. A. Oppenheim und S. Pfaff: Die Oxyuvitinsäure und ihr Kresol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCL; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Mittheilung[1]) erwähnten wir, dass mit ähnlicher Lebhaftigkeit wie das Chloroform auch andere Polychloride auf Natrium-acetessigäther einwirken. Wir haben nunmehr die Einwirkung des Chlorals, des Trichloressigäthers und des Tetrachlorkohlenstoffs genau verfolgt und wir können das beobachtete Resultat kurz dahin zusammen fassen, dass alle diese Substanzen mit dem Natriumderivat des Essigäthers Oxyuvitinsäure bilden. Nicht nur die charakteristische Eisenreaction, sondern auch genau stimmende Analysen der gewonnenen Säuren und Barytsalze lassen darüber keinen Zweifel. Für das Chloral ist das Resultat leicht verständlich, da die Einwirkung in einem alkalischen Medium vor sich geht, welche das Reagenz in Chloroform und Ameisensäure spaltet. Dass auch die beiden anderen der oben genannten Chloride dasselbe Endprodukt liefern, kann nur auf der Zerstörung eines ursprünglich gebildeten höher organisirten Moleküls beruhen. Wir gelangen zum Verständniss der Reactionen mit Zugrundelegung der früher gegebenen Formel[2]) der Oxyuvitinsäure, auf welche uns die Bildung derselben hingeführt hatte:




Bedeutet hier das mit der Ziffer (5) bezeichnete Kohlenstoffsymbol, das aus dem Chloroform $HCCl_3$ entstammende Atom Kohlenstoff, welches seiner 3 Atome Chlor beraubt, mit einem Atom Wasserstoff in den Benzolring eintritt, so muss, wenn nicht Chloroform, sondern Trichloressigäther in ähnlichem Sinne einwirkt, das Kohlenstoffatom (5) statt eines Atoms Wasserstoff vielmehr die Gruppe $COOC_2H_5$ tragen, welche im Trichloressigäther mit $CCl_3$ verbunden ist. Man begreift nun aus bekannten Analogien leicht, weshalb bei der Verseifung mit Kali $CO_2$ abgespalten und von der Seitenkette $COOH$ nur mehr H übrig bleibt: weshalb also mit anderen Worten statt einer dreibasischen Säure wiederum Oxyuvitinsäure entsteht. Ganz ähnlich

[1]) Diese Ber. VII, S. 929.
[2]) Diese Ber. VII, S. 934.

erklärt sich die Bildung dieser Säure aus Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4$, welche im geschlossenen Rohr bei 150° erfolgt. Hier würde bei analog verlaufender Reaction der Kohlenstoff (5) zunächst noch ein Chloratom übrig behalten, welches bei Anwesenheit von Natriumacetessigäther an Natrium gebunden und durch den Rest jenes complicirten Aethers ersetzt wird. Auch hier wird nun, um so leichter, sei es bei der Entstehung, sei es bei der Verseifung, die lange Seitenkette abgerissen und durch H ersetzt.

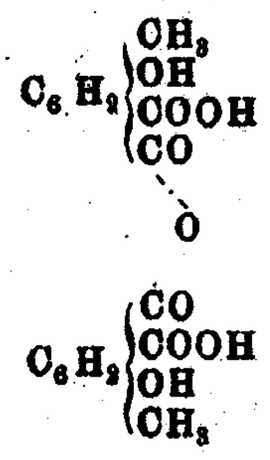
Wäre es möglich, die entstehenden Aether selbst zu isoliren, so würden wir im Falle der Reaction von Trichloressigäther wohl den dreibasischen Aether $C_6H\begin{matrix}CH_3\\OH\\(COOC_2H_5)_3\end{matrix}$ erhalten haben. Es ist dies bisher nicht gelungen. Schon die Aether der Oxyuvitinsäure sind sehr zersetzlich und wir haben uns den Methyläther derselben $C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\OH\\(COOCH_3)_2\end{matrix}$ nur dadurch verschaffen können, dass wir das entsprechende Silbersalz mit Jodmethyl und völlig entwässertem Aether im geschlossenen Rohr bei 100° digerirten. Jede Spur von Wasser bildet Säure zurück. Es gelang deshalb nicht den Aether dadurch zu bilden, dass wir die Säure in absolutem Alkohol lösten und Salzsäure einleiteten. Der Oxyuvitinsäuremethyläther krystallisirt in gelblichen, mehrere Millimeter langen, trapezförmigen Tafeln, die ohne einen eigentlichen Siedepunkt zu haben, zwischen 200 und 300° sublimiren und vor der Sublimation bei 108°, nachher bei 105° schmelzen.

Unser nächstes Bestreben war, das Verhältniss der Oxyuvitinsäure zu den bisher bekannten Uvitinsäuren kennen zu lernen, wenn es erlaubt ist, mit diesem allgemeinen Namen die Gruppe isomerer Säuren zu bezeichnen, welche die nächst höherer Homologen der Phthalsäuren sind, und von denen drei bisher vorliegen. Es handelt sich also um Versuche die Hydroxylgruppe der Oxyuvitinsäure durch Wasserstoff zu ersetzen. Dies direct durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu thun, scheitert an der verharzenden Einwirkung, welche dies Reagens auf unsere Substanz ausübt, wenn man dieselbe mit einer gesättigten Jodwasserstofflösung im zugeschmolzenen Rohr erwärmt.

Wir versuchten darum durch Chlorphosphor zunächst eine Chloruvitinsäure zu bilden. Oxyuvitinsäure ward mit Phosphorpentachlorid (im Molekularverhältniss von 1 Säure zu $3PCl_5$) in geschlossenen Röhren verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Mehrstündiges Erhitzen auf 180° scheint die Reaction zu vollenden. Bei 220° findet bereits Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und häufig Zerschmettern der Röhren statt. Wir erhielten Chloride, welche bei Versuchen sie

zu destilliren verkohlt wurden und die wir deshalb mit Wasser durch Kochen zersetzten. Es schied sich hierbei eine farblose, schwer lösliche, chlorfreie Säure ab, die nichts anderes, als Oxyuvitinsäure war. Auch bei den höchsten Temperaturen, die angewendet werden konnten, war also die Hydroxylgruppe durch Chlor nicht ersetzt worden.

In den Mutterlaugen blieb bei anderen Versuchen eine neue Substanz zurück. Bei passender Concentration schied sich dieselbe plötzlich beim Sinken der Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 40° in prachtvollen, langen, dem Caffeïn ähnlichen, farblosen Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit durchzogen. Auch diese Substanz erwies sich als eine chlorfreie Säure. Ihre Analyse und die ihres Barytsalzes lassen wenig Zweifel, dass hier das erste Anhydrid der Oxyuvitinsäure vorlag, entstanden aus zwei Molekülen der letzteren durch Abspaltung von einem Molekül Wasser, also eine Anhydrooxyuvitinsäure:



Zwei Barytbestimmungen stimmen mit dieser Formel sehr genau überein. Eine Verbrennung ergab etwas zu wenig Kohlenstoff und es hat bei den äusserst geringen Ausbeuten bisher leider an Material für ihre Wiederholung gefehlt.

Stellte sich somit heraus, dass die bewährtesten Mittel, um die Hydroxylgruppe unserer Säure durch Wasserstoff oder Chlor zu ersetzen, erfolglos blieben, so fühlten wir uns um so mehr verpflichtet, mit aller Genauigkeit das Kresol zu studiren, welche durch trockene Destillation des oxyuvitinsauren Baryums mit Aetzbaryt oder Kalk entsteht.

Die Derivate der drei isomeren Kresole sind bisher nur sehr unvollständig beschrieben worden; am vollständigsten die Sulfosäuren durch Engelhard und Latschinoff, Schäfer und Hayduck, und die Nitrosulfosäuren durch Armstrong und Field, sowie Nitrokresole durch Wichelhaus, Pechmann u. A. Handelt es sich, wie in unserem Falle darum, die Identität eines Kresols festzustellen, so haben diese Derivate jedoch einen schwerwiegenden Nachtheil. Bei Einführung von neuen Gruppen können aus demselben Kresol verschiedene isomere Substanzen entstehen, welche das Urtheil leicht irre

führen würde. Wir sahen uns deshalb nach solchen Derivaten um, welche diese Gefahr nicht darbieten können und entschlossen uns das Kresol in eine Oxybenzoësäure zu verwandeln. Durch directe Oxydation seiner Methylgruppe, sei es mit schmelzendem Kali, sei es durch Behandeln mit verschiedenen Oxydationsmitteln, die es verharzen, gelang es nicht, diesen Plan auszuführen; doch erreichten wir das Ziel auf indirecten Wegen, die uns das Studium weiterer Derivate des Kresols verstatteten.

Wir stellten aus dem reinen Kresol mit Jodmethyl, Methylalkohol und Aetzkali, Methylkresoläther; mit Jodäthyl, Aethylalkohol und Aetzkali, Aethylkresoläther her. Wir überzeugten uns durch Analysen und Dampfdichtebestimmungen von der Reinheit der in theoretischen Mengen erhaltenen Produkte. Die Siedepunkte dieser Aether der verschiedenen Kresole liegen einander sehr nahe. Dennoch ergiebt sich aus einem Blick auf die umstehende Tabelle, dass unser Aethylkresoläther mit der Metaverbindung im Siedepunkt am genauesten übereinstimmt.

Der Methyläther ward hierauf oxydirt indem er (andere Oxydationsmethoden gaben schlechte Resultate) mit der berechneten Menge übermangansauren Kalis (1 Th in 40 Th. Wasser) digerirt ward. Wir erhielten so eine reichliche Ausbeute von farbloser Methyloxybenzoësäure, die bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und vor und nach der Destillation denselben Schmelzpunkt 106° zeigte, indem das Geissler'sche Thermometer, dessen Scala bei 85° beginnt, bis zum Schmelzpunkt in der Flüssigkeit (Glycerin oder Schwefelsäure) steckte. Bei wiederholtem Umkrystallisiren blieb derselbe unverändert. Zwei genaue Analysen wiesen die Reinheit der Säure nach. Da dieser Schmelzpunkt mit keinem der angeführten Punkte stimmt, wurde die Darstellung der Methyloxybenzoësäure viermal wiederholt. Dazu wurden 3 zu verschiedenen Malen dargestellte Kresole in den Methyläther verwandelt, und jeder Aether für sich oxydirt. Das Oxydationsgemenge ward verringert, weil wir fürchteten, dass vielleicht bei zu lebhafter Oxydation der Methyloxybenzoësäure geringe Mengen Oxybenzoësäure beigemengt sein könnten, welche den Schmelzpunkt erhöhen würden. Der Schmelzpunkt trat nie aus den Grenzen 105 bis 107° heraus bei Anwendung dreier Geissler'scher Thermometer, deren feste Punkte geprüft und richtig befunden waren. Es ward das Kalksalz dargestellt und in mehreren Millimeter langen Prismen schön krystallisirt erhalten. Die Wasser- und Kalkbestimmung wies ihm die Formel $[C_6H_4(OCH_3)COO]_2Ca + 4H_2O$ an. Aus diesem Kalksalz abgeschieden, stellte die Säure schön perlmutterglänzende Schuppen dar. Ihr Schmelzpunkt lag auf's Neue zwischen 106 und 107°. An der Reinheit der Substanz und der Richtigkeit ihren Schmelzpunktes konnten wir jetzt nicht wohl mehr zweifeln. Wir

**Vergleichende Uebersicht von isomeren Kresolderivaten und Derivaten der Oxyuvitinsäure.[1])**

| | Ortho (1 : 2) | Meta (1 : 3) | Para (1 : 4) | aus Oxyuvitinsäure |
|---|---|---|---|---|
| Kresol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$ | *F.* 31—31°,5 (2)<br>*S.* 185—186° (3) | *F.* —<br>*S.* 194—200° (3) | *F.* 36°<br>*S.* 198° (4) | *F.* —<br>*S.* 201° |
| Kresotinsäure $C_6H_3\begin{matrix}OH\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ | *F.* 163—164° (3)<br>*S.* — | *F.* 165—174° (3) (5)<br>*S.* — | *F.* 147—150° (5)<br>*S.* — | *F.* 177°<br>*S.* — |
| Kresolmethyläther $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\CH_3\end{matrix}$ | *F.* —<br>*S.* 174° (6) | *F.* —<br>*S.* — | *F.* —<br>*S.* 174° (7) | *F.* —<br>*S.* 175—176° |
| Kresoläthyläther $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}$ | *F.* —<br>*S.* — | *F.* —<br>*S.* 188—191° (8) | *F.* —<br>*S.* 186—188° (4) | *F.* —<br>*S.* 191—192° |
| Methyloxybenzoës. $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\CO_2H\end{matrix}$ | *F.* 95°,5 (9)<br>*S.* — | *F.* 95° (?) (9)<br>*S.* — | *F.* 183°,5—185° (10)<br>*S.* — | *F.* 108—107°<br>*S.* — |
| Aethyloxybenzoës. $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\CO_2H\end{matrix}$ | *F.* 129°,5 (11)<br>*S.* — | *F.* 137° (12)<br>*S.* — | *F.* 195° (13)<br>*S.* — | *F.* 197°<br>*S.* — |
| Oxybenzoës. $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ | *F.* 155—156° (14)<br>*S.* — | *F.* 200° (15) (14)<br>*S.* — | *F.* 210° (14)<br>*S.* — | *F.* 201—9<br>*S.* — |

(1) *F.* bedeutet die Temperatur des Flüssigwerdens; *S.* die Temp. des Siedens.
(2) Kekulé, d. Ber. VII, 1007.
(3) Engelhard u. Latschinoff Zeschr. f. Ch. 1869, 628.
(4) Fuchs, d. Ber. II, 628.
(5) Biedermann u. Pike, dies. Ber. VI, 328.
(6) Körner, Jahl. 1867, 326.
(7) Cannizzaro und Körner, Gazz. Chim. Ph. 1872, 65
(8) Gräbe, Ann. Ch. Ph. 139, 184.
(9) Gräbe u. Schultzen, Ann. Ch. Ph. 142, 350.
(10) Oppenheim und Pfaff, vgl. folgende Mittheilung.
(11) Kraut, Ann. Ch. Pharm. 150, 1.
(12) Heintz, desgl. 158, 126.
(13) Lüdenbing, dgl. 141, 241
(14) Vgl. Wöhler's Grundriss, 9. Aufl. v. Fittig u. Fehling's Handwörterb. Bd. I, 1071 u. 1076.
(15) Barth, Ann. Ch. Ph. 159, 230

schmolzen nun 5 Grm. derselben mit der vierfachen Menge Aetzkali und etwas Wasser bis das Schäumen nachliess, lösten die Schmelze in Wasser und schieden mit Salzsäure daraus mehr als zwei Gramm einer farblosen Säure ab.

Dieselbe erwies sich durch Analyse als reine Oxybenzoësäure und ihr Schmelzpunkt 200° stimmt völlig mit dem für Metaoxybenzoësäure von Barth[1]) angegebenen überein. Da unser Thermometer nur bis ca. 110° in der Flüssigkeit steckte, muss eine Correction von 1.9° hinzugefügt werden. Der wahre Schmelzpunkt wäre danach also 201.9°.

In derselben Weise wie der Methyläther ward nun auch der Aethylkresoläther oxydirt. Er lieferte eine reichliche Ausbeute von Aethyloxybenzoësäure, deren Schmelzpunkt 137° genau mit der Angabe von Heintz[2]) übereinstimmt, und diese Uebereinstimmung ist um so werthvoller, als die Schmelzpunkte der drei isomeren Aethyloxybenzoësäuren sehr beträchtlich von einander abweichen.

Zum Ueberfluss ward endlich noch das Kresol nach Kolbe's Methode durch Sättigung mit Kali und Ueberleiten von $CO_2$ über die getrocknete Masse bei 200° in Kresotinsäure verwandelt, wenngleich dieses Derivat die oben bezeichnete Gefahr nicht ausschliesst. Die Ausbeute war eine sehr befriedigende und nach wiederholtem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle zeigte die durch Analyse als rein erkannte Kresotinsäure den corrigirten Schmelzpunkt 177° (gefunden 176°). Derselbe kommt dem nicht ganz genau bestimmten Schmelzpunkt der von Engelhardt und Latschinoff[3]) aus Metacresol dargestellten Säure (168—173°) sehr nahe, noch näher dem von Biedermann[4]) und Pike bestimmten Punkt 174° und wie Hr. Biedermann uns freundlichst mittheilte, hat eine später dargestellte Säure auch ihm den Schmelzpunkt 176° ergeben.

Ziehen wir sonst noch in Betracht, dass der Siedepunkt unseres Kresols sehr constant bei 201° liegt, während Engelhardt und Latschinoff den des Metakresols höher als den der beiden Isomeren bei 195—200° angeben, dass ferner bei —20° unser Kresol nicht fest wird, eine Eigenschaft, die ebenfalls die Metaverbindung zu charakterisiren scheint, so liegen eine so beträchtliche Anzahl nicht zu bezweifelnder Gründe vor, dass ihr Zusammentreffen die Identität unseres Kresols und des Metakresols mit einer Sicherheit feststellen, wie sie mit den heute zu Gebote stehenden Mitteln nur erreichbar ist.

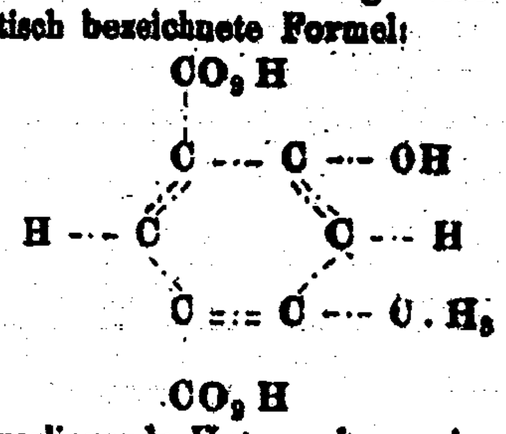
Der Umstand, dass alle von uns beschriebenen Darstellungen mehrfach wiederholt wurden und identische Resultate lieferten, beweist

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 280.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 388.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 628.
[4]) Diese Berichte VI, S. 328.

ferner, dass aus der Oxyuvitinsäure durch Kohlensäureabspaltung nur ein einziges Kresol, Metakresol, entsteht, und dass diese Zersetzung deshalb geeignet ist, Licht auf die Constitution der Oxyuvitinsäure zu werfen.

Die von uns früher aus der Bildung derselben abgeleitete und damals als hypothetisch bezeichnete Formel:



gewinnt durch die vorliegende Untersuchung eine Stütze, insofern in dieser Formel die Gruppen OH und $CH_3$ in der That die Stellung 1 : 3 einnehmen. Die beiden Carboxylgruppen müssen danach mit den Kohlenstoffatomen 4 und 6 in Verbindung stehen. Da aber die Bildung der Uvitinsäure Böttinger[1]) mit Recht darauf geführt hat, in ihr der Methylgruppe und den Carboxylgruppen die wahrscheinliche Stellung 1 : 3 : 5 zuzuschreiben, so folgt, dass die Oxyuvitinsäure, die Oxysäure nicht der Uvitinsäure, sondern einer mit ihr isomeren Säure ist. Ueber weitere Derivate der Oxyuvitinsäure und über Einwirkung anderer Polychloride auf Natriumessigäther behalten wir uns Mittheilungen vor.

Möge es verstattet sein, die Zuverlässigkeit der gewonnenen Resultate noch durch die Angabe klar zu stellen, dass für die beschriebenen Versuche 150 Grm. reines Kresol aus etwa 800 Grm. rohem Barytsalz und 360 Grm. Kalksalz gewonnen und verwendet worden sind.

---

## 263. A. Oppenheim und S. Pfaff: Der Schmelzpunkt der Anissäure.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCLI; vorgetr. in d. Sitzung v. H. Oppenheim.)

Wenn die vorhergehende Mittheilung den Nachweis geführt hat, dass die darin beschriebene Methyloxybenzoësäure eine reine Substanz ist, dass sie den Schmelzpunkt 106—107° hat und dass sie der Metareihe angehört, so muss die Abweichung dieses Schmelzpunktes von dem bisher angeführten, 95°, zu einem von zwei Schlüssen führen. Entweder wir müssen uns der Mode fügen, welche unter Andern Hr. Fittica einzuführen bestrebt ist, aus einer unerklärten Differenz in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172, S. 262.

Schmelzpunktsbestimmungen eine neue Isomerie und damit den Umsturz jener fruchtbaren Theorie zu folgern, welche Licht in das Chaos der aromatischen Verbindungen geworfen hat und die vermuthlich noch lange Zeit fortfahren wird uns zu leiten; oder wir müssen zugestehen, dass ein dunkler Punkt vorliegt, der wohl durch neue Untersuchungen der aus Amidobenzoësäure dargestellten Méthyloxybenzoësäure aufgeklärt werden kann. Der letztere Schluss erscheint uns allein zulässig zu sein. Dass die Säure, welche der Amidobenzoësäure entstammt, ein Kalksalz mit einem Molekül Krystallwasser geliefert hat, während unsere Säure ein solches mit vier Molekülen Wasser lieferte, wird nicht auffallend erscheinen, da der Einfluss der Temperatur, bei welcher sich ein Salz ausscheidet und andere Nebenumstände hierbei verändernd einwirken können. Wohl aber ist zu beachten, dass die Säure von Gräbe und Schultzen[1]) in der Anissäure ähnlichen langen Nadeln, von uns dagegen in der Benzoësäure ähnlichen Schuppen erhalten wurde. Es wäre denkbar, dass eine Aenderung im Krystallgefüge mit einer Aenderung des Schmelzpunktes verbunden wäre.

Dass aber der Zufall selbst genaue Beobachter zuweilen zu unrichtigen und selbst übereinstimmenden, unrichtigen Schmelzpunktsbestimmungen führen kann, davon hat uns die Anissäure kürzlich einen neuen Beweis geliefert.

Der Schmelzpunkt dieser Säure, aus dem Anisöl bereitet, ward von Laurent[2]) zu 175° bestimmt. Für die synthetisch dargestellte Säure fanden Ladenburg[3]) 175° und Gräbe[4]) 173—174°.

Der Wunsch, die Methyloxybenzoësäure mit ihrem Isomeren zu vergleichen, führte uns dazu, eine schön krystallisirte in der Trommsdorff'schen Fabrik bereitete Anissäure auf ihren Schmelzpunkt auf's Neue zu untersuchen. Wir fanden 183° und da wir eine Verunreinigung unserer Säure vermutheten, wiederholten wir den Versuch mit vier anderen gut krystallisirten Anissäuren und mit vier verschiedenen genauen Thermometern, ohne jemals grössere Schwankungen zu finden, als 183.2—185.25°. (corr.)

Da wir nicht wünschen, den genannten Chemikern ohne genaue Angabe unserer Beobachtungen zu widersprechen, so führen wir die letzteren hier an.

Die Bestimmungen wurden mit den Krystallen sowohl wie mit vorher geschmolzener Säure angestellt, ohne dass hierbei ein Unterschied beobachtet wurde. Sie wurden mit unten geschlossenen Capillarröhren von etwa 0.3$^{mm}$ innerem Durchmesser ausgeführt. Auch

[1]) Gräbe und Schultzen, Ann. Ch. Pharm. 142, 352.
[2]) Laurent, Revue Scientifique 10, 6 und 362.
[3]) Ladenburg, Ann. Chem. Ph. 141, 241.
[4]) Gräbe, ebenda 189, 147.

die Picard'sche Methode[1]) ward benutzt; doch schien uns diese Methode keinen Vortheil vor der älteren voraus zu haben. Als Bad diente ein kleines Becherglas mit Glycerin oder Schwefelsäure gefüllt, welches mit einem ringförmig gebogenen Glasstab von unten nach oben umgerührt wurde. Correcturen wurden nach dem von Kopp für Siedepunkte beschriebenen Verfahren[2]) von Cavendish ausgeführt und zwar auch bei Anwendung von Thermometern mit kurzer Scala (bei 85° beginnend). Denn wenn die letzteren leicht hinreichend tief in den Dampf siedender Flüssigkeiten gebracht werden können, um Correcturen zu umgehen, so reichte die Tiefe des Bades hierfür nicht aus. *A* bedeutet eine schwach gefärbte in 2 bis 3$^{mm}$ langen, glänzenden Nadeln krystallisirte Säure von Trommsdorff; *B* eine in farblosen ca. 1$^{mm}$ langen Nadeln krystallisirte Säure, die aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen war; *C* eine im hiesigen Universitäts-Laboratorium von Hrn. Emmerling dargestellte Säure in kleinen, farblosen Krystallen; *D* dieselbe noch einmal umkrystallisirt; *E* eine in der K. Gewebeakademie vorhandene, gut krystallisirte Säure, welche Hr. Liebermann freundlichst zur Verfügung stellte. Alle Säuren waren aus Anisöl erhalten.

*A.* 1) Das Thermometer von Dr. Geissler mit bei 85° beginnender Scala war bis 110° im Bad. Die Lufttemperatur bei 140° war 80°. Beobachteter Schmelzpunkt 184°, corr. 185°.1.

2) Dasselbe Thermometer bis 90° im Bade. Lufttemperatur bei 180° = 50°. Beob. Schmelzpunkt 182°, corr. 183°.75.

*B.* 1) Dasselbe Thermometer; Lufttemperatur bei 140° war 81°. Beobachteter Schmelzpunkt 182—183°, corr. 183°.2—184°.2.

2) Langes Thermometer von Dr. Geissler, dessen Scala bei —10° beginnt und das bis +10° eintauchte. Die Lufttemperatur bei 90° war 50°. Beob. Schmelzpunkt 181°, corr. 184°.6. Dies Thermometer zeigte den Eispunkt bei +0°.3, also wahrer Schmelzpunkt 184°.3.

3) Thermometer von C. F. Geissler, dessen Scala bei —80° beginnt und bis —20° eintauchte. Lufttemperatur bei 100° = 60°. Beob. 179°.5, corr. 183°.2.

*C.* Thermometer von Dr. Geissler, dessen Scala bei 85° beginnt und bis 90° eintauchte. Lufttemperatur bei 180° = 50°. Beob. 182°, corr. 183°.7.

*D.* 1) Thermometer von Dr. Geissler, welches bei —10° beginnt und bis 10° eintauchte. Lufttemper. bei 90° = 50°. Beob. 180°, corr. 183°.6.

2) Thermometer von C. F. Geissler, welches bei —80° beginnt und bis —20° eintauchte. Lufttemp. bei 100° = 60°. Beob. 179°.5, corr. 180°.2.

*E.* Kurzes Thermometer von C. F. Geissler, dessen Scala bei 90° beginnt und bis 110° eintauchte. Beobachtet 184°.5.

Die unbedeutende Correctur, welche höchstens 0°.75 betragen kann, ward hierbei nicht angebracht. Die Säure *B* zeigte mit demselben Thermometer den beobachteten Siedepunkt 184°.

Die beiden letzten Beobachtungen, für deren eine Hr. Liebermann die Gefälligkeit hatte, die Säure *E* zu liefern, stellte derselbe auf unseren

---

[1]) Picard, diese Ber. VIII, 687.
[2]) Kopp, Ann. Ch. Ph. 94, 263.

Wunsch, um jede subjective Täuschung auszuschliessen, gemeinsam mit einem von uns an.

Als Resultat dieser Beobachtungsreihe ergiebt sich als Mittel aus eilf Zahlenwerthen, deren höchster = 185°.25, deren niedrigster = 183°.2 ist, der Schmelzpunkt der Anisäure = 184°.2 (corrigirt).

---

## 264. Adolph Baeyer und C. Jaeger: Ueber die Amide des Diazobenzols.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 8. Juli.)

Der ersten Mittheilung in diesen Berichten[1]) haben wir noch Folgendes beizufügen.

Die Verbindung des Diazobenzols mit basischen Amiden scheint eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Wir haben sogar mit Piperidin einen den Diazobenzolamiden vollständig analogen Körper erhalten. Giesst man wässrige Lösungen von reinem Piperidin und salpetersaurem Diazobenzol zusammen, so erhält man Diazobenzol-Piperidin $C_6H_5 - N = N - N = C_5H_{10}$ in öligen Tropfen ausgeschieden, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen zu einer krystallinischen Masse erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, Benzol oder Aether erhält man die Krystalle zum Theil ganz frei von sonst anhaftenden, dunkelroth gefärbten Zersetzungsprodukten. Die Analyse derselben ergab:

$$C_6H_5 - N = N - N - C_5H_{10}.$$

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 69.84 | 69.74 |
| H | 7.94 | 8.16 |
| N | 22.22 | 22.50 |
| | 100.00 | 100.40. |

Diese Krystalle sind trotz ihrer Grösse nicht messbar, weil zu schlecht ausgebildet. Sie besitzen schwach gelbe Farbe und einen eigenthümlichen Geruch, welcher an frisch gebackenes Brot erinnert. Schmelzpunkt 41°. Die sonstigen Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers sind dieselben wie die der anderen Diazobenzolamide. Ganz abweichend ist nur sein Verhalten gegen Pikrinsäure. Bringt man diese beiden Körper in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht derselbe Niederschlag von gelben, goldglänzenden Krystallen, wie bei den Dimethyl- und Aethylverbindungen, aber die Analyse er-

---

[1]) Diese Ber. VIII, S. 148.

giebt Zahlen, welche nicht auf pikrinsaur. Diazobenzolpiperidin, sondern ziemlich genau auf pikrinsaures Diazobenzol stimmen:

$$C_6H_5 - N = N - O - C_6H_2(NO_2)_3.$$

| | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| C | 43.24 | 43.39 | 43.43 |
| H | 2.10 | 2.40 | 2.5. |

Wir versuchten deshalb, dieses Salz direct darzustellen durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von salpeters. Diazobenzol und pikrinsaur. Natrium und erhielten einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in allen Eigenschaften mit dem obigen vollständig übereinstimmt. Beide sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol. Wenn man sie in kleinen Mengen langsam erhitzt, zersetzen sie sich bei 95—100°, beim raschen Erhitzen in etwas grösseren Quantitäten verpuffen sie. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich unter Entwickelung von Phenolgeruch, mit siedendem Alkohol ohne Phenolgeruch. Es lässt sich also merkwürdiger Weise ein pikrinsaures Diazobenzolpiperidin wenigstens auf diese Art nicht darstellen, man erhält einen Niederschlag von pikrins. Diazobenzol und pikrins Piperidin bleibt in der ätherischen Lösung.

Strassburg i. E., 1. Juli 1875.

---

## 265. O. Jaeger: Ueber das Nitrosophenol.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 3. Juli.)

### VIII. Untersuchungen über die aromatischen Nitrososubstitutionsprodukte.

Das genauere Studium des Nitrophenols, welches von Hrn. E. ter Meer[1]) begonnen worden, hat unter anderm zu folgenden Resultaten geführt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrosophenol. Leitet man die Dämpfe der salpetrigen Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol, so scheiden sich lange, bräunlich gefärbte Nadeln aus, die durch Lösen in warmem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden können, ohne jedoch dabei vollständig farblos zu werden. Die Substanz ist nichts anderes als Weselsky's salpetersaures Diazophenol. Löst man sie in $H_2SO_4$ haltigen Alkohol auf, so fällt Aether daraus farblose Krystalle von schwefelsaurem Diazophenol mit allen Eigenschaften der von diesem Forscher beschriebenen Substanz, wie wir uns durch Vergleichung mit einem direct aus Phenol dargestellten Präparat überzeugt haben. Das schwefelsaure Diazophenol

[1]) Diese Ber. VIII, 622.

giebt mit Phenol und $H_2SO_4$ nicht die Liebermann'sche Reaction, dagegen ist es leicht dadurch zu erkennen, dass es mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen unter Gasentwickelung Chinizarin giebt, offenbar nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NNOSO_3H\end{matrix} + C_8H_4O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2 + H_2SO_4 + N_2.$$

In der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des salpetersauren Diazophenols finden sich sehr geringe Mengen von den beiden gewöhnlichen Nitrophenolen, während Weselsky reichliche Mengen dieser Körper erhalten hat. Es geht daraus hervor, dass die Ueberführung von Nitrosophenol in Diazophenol eine glatte Reaction ist und dass die von Weselsky bezweifelte Ansicht von Baeyer die Bildung der Nitrosophenole gehe der Entstehung der Diazophenole voraus, eine neue Stütze gewinnt. Was den Vorgang selbst betrifft, so kann er vielleicht durch folgende Gleichung gedeutet werden:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NO\end{cases} + 3NO_2H = C_6H_4\begin{cases}NNONO_2\\OH\end{cases} + NO_3H + H_2O.$$

Nitrosophenol und salpetrige Säure geben 2 Atome Sauerstoff ab, welche 2salpetrige Säure zur Salpetersäure oxydiren, von denen die eine mit dem Diazophenol in Verbindung bleibt. Da nach dem Weselsky'schen Verfahren nothwendiger Weise vorübergehend Nitrosophenol gebildet werden muss, so könnte das erste Stadium der Reaction

$$C_6H_5(OH) + NO.OH = C_6H_4\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} + H_2O$$

sein, und dies würde mit der obigen Gleichung verbunden der von Weselsky a. a. O. gegebenen

$$C_6H_5(OH) + 2N_2O_5 = C_6H_4N_2O + N_2O_5 + H_2O$$

vollständig entsprechen.

### Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol.

Behandelt man Nitrosophenol mit starker, wässriger Salzsäure, so findet unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaction statt. Die schwarz gewordene Masse riecht nach Chlorphenol und enthält hauptsächlich einen schwarzen, amorphen Körper. Sehr viel glatter verläuft die Reaction bei Anwendung von andern Lösungsmitteln. Leitet man Salzsäuregas in eine mit einem Kältegemisch abgekühlte Lösung von alkoholfreiem Aether, der durch Waschen mit Wasser und Abdestillation über Natrium gereinigt war, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunliche Nadeln ab, welche zuerst mehrmals aus heissem Wasser, worin sie schwerlöslich sind, umkrystallisirt wurden. Zur weiteren Reinigung wurden sie einige Male in heissem Alkohol gelöst, dann mit Wasser gefällt und noch einige Male aus heissem Wasser um-

krystallisirt. Obschon die Substanz auf diese Weise gereinigt, noch eine schwach bräunliche Farbe besass, zeigte sie doch bei den letzten Operationen einen constanten Schmelzpunkt und wurde deshalb der Analyse unterworfen.

| | Berechnet für $C_6H_4Cl_2NO$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 40.45 | 40.04 |
| H | 2.81 | 2.71 |
| N | — | — |
| Cl | 39.89 | 39.73. |

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau auf Bichloramidophenol, womit auch das Verhalten des Körpers in Einklang steht. Die Substanz ist nämlich sowohl in Alkalien, als auch in Säuren löslich, scheidet sich aber beim Neutralisiren einer solchen Lösung in Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, schmilzt bei 175° und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Krystallen sublimiren, aber nicht unzersetzt destilliren. Was den Vorgang bei der Reaction betrifft, so lässt sich derselbe durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + 2HCl = C_6H_2Cl_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Ob dabei ein intermediäres Product nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + 2HCl = C_6H_4\begin{matrix}OH\\NCl_2\end{matrix} + H_2O,$$

welches durch Umlagerung in Bichloramidophenol übergeht, muss dahin gestellt bleiben. Als Nebenproduct bildet sich bei der Reaction Chlorphenol, was nach folgender Gleichung stattfinden kann:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + HCl + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NO_2H$$

eine Reaction, die der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Salzsäure entspricht. Besonderes Interesse verdient die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol wegen der in letzterer Zeit mehrmals beobachteten Entstehung von gechlorten Basen bei der Reduction von Nitrokörpern mittelst Zinn und Salzsäure. So hatte Fittig [1]) durch Reduction von Parabromnitrobenzol Chlorbromanilin und Jannasch [2]) aus Nitroxylol gechlortes Xylidin erhalten. Was liegt wohl näher, als anzunehmen, dass hierbei vorübergehend eine Nitrosoverbindung entstanden ist, welche bei Gegenwart des Reductionsgemisches zwar nicht die Bichlor-, wohl aber die Monochlorbasis geliefert hat? Sehr merkwürdig ist ferner das abweichende Verhalten der Salzsäure gegen Nitrosophenol, wenn man die beiden Körper in einer Lösung von Holzgeist, Alkohol oder alkoholhaltigem Aether aufeinander einwirken

[1]) Diese Ber. VIII, 15.
[2]) Ann. d. Ch. u. Pharm. 176, 55.

lässt. Es bildet sich dabei nämlich nicht Bichloramidophenol, sondern das methylirte oder äthylirte Derivat desselben.

### Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in methylalkoholischer Lösung.

Uebergiesst man mit Eiswasser gekühltes, fein zerriebenes Nitrosophenol in Mengen bis höchstens 1 Grm. mit einer frisch bereiteten Auflösung von Salzsäuregas in Holzgeist, so löst sich beim Umrühren das Nitrosophenol mit braungelber Farbe auf, aber nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen Nadeln, welche aus dem salzsauren Salz einer Base bestehen. Durch Waschen mit Aether erhält man die Krystalle beinahe farblos, man kann jedoch den dabei stattfindenden Verlust ohne Nachtheil vermeiden, wenn man die rohe Masse auf dem Wasserbade abdampft und im Dampfstrom destillirt. Es gehen dabei wenigstens 3 Substanzen mit den Wasserdämpfen über. Das Hauptprodukt ist ein leicht krystallinisch erstarrender Körper, der mit einer öligen Substanz von basischen Eigenschaften und mit wenig Chlorphenol verunreinigt ist. Durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen kann man die öligen Theile von den festen einigermassen trennen. Die feste Basis wurde darauf in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, das in Nadeln auskrystallisirte Salz noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und dann mit Natronlauge destillirt. Das in Oeltropfen übergehende Destillat erstarrt sofort krystallinisch, schmilzt wieder bei 71.5°, lässt sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus nach Wasserzusatz in sehr langen, feinen Nadeln.

| | Berechnet für $C_7 H_7 Cl_2 NO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 43.75 | 43.58 | 43.74 |
| H | 3.65 | 3.62 | 3.65 |
| N | 7.29 | 7.35 | — |
| Cl | 36.98 | 37.51 | 36.90. |

Bei Anwendung von Holzgeist als Lösungsmittel ist also anstatt des Bichloramidophenols ein methylirtes Derivat entstanden und zwar von ganz abweichenden Eigenschaften. Das erstere ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Das methylirte Derivat hingegen destillirt sehr leicht mit Wasserdämpfen über und löst sich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Methylgruppe nicht in die Amido-, sondern in die Hydroxylgruppe eingetreten und somit ein Bichloramidoanisol

$$C_6 H_2 Cl_2 \begin{cases} O\,CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \text{ und nicht } C_6 H_2 Cl_2 \begin{cases} NH\,(CH_3) \\ OH \end{cases}$$

erzeugt hat. Bemerkenswerth ist dieser leichte Eintritt der $CH_3$ Gruppe jedenfalls.

### Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in alkoholischer Lösung.

Die hierbei stattfindende Reaction, welche übrigens genau ebenso verläuft, wie die bei Anwendung von Holzgeist beschriebene, ist zuerst von Hrn. ter Meer studirt worden, und hat den Ausgangspunkt für diese Untersuchung gebildet. Herr ter Meer hatte in ähnlicher Weise, wie dies bei der Methylverbindung angegeben, ein äthylirtes Bichloramidophenol dargestellt, aber trotz vielfacher Versuche nicht ganz reinigen können. Die Analysen lassen indess keinen Zweifel übrig, das hier ein entsprechendes Bichloramidophenetol

$$C_6 H_3 Cl_2 \begin{cases} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

vorliegt. Die Basis krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln, welche bei 46° schmelzen, bei 275° unzersetzt destilliren, dagegen schon bei 100° zu sublimiren anfangen. Mit Wasserdämpfen ist die Basis leicht flüchtig und destillirt in schnell erstarrenden Oeltropfen über.

Mit Salzsäure entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, auch mit andern Säuren bilden sich gut krystallisirende Salze, welche indessen zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich schöne, gelbe Nadeln eines Doppelsalzes ab.

Dies sind die Angaben, welche ter Meer[1]) über dies äthylirte Bichloramidophenol gemacht, ich habe dem hinzuzufügen, dass Salzsäure in gewöhnlichem, alkoholhaltigen Aether ebenso wirkt, während bei Anwendung ganz reinen Aethers das oben beschriebene Bichloramidophenol entsteht.

---

## 266. A. Pinner: Ueber einen Kohlenwasserstoff $C_3 H_2$.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wenn man auf Dichlorallylen, $C_3 H_2 Cl_2$, dem durch die Einwirkung starker Basen erhaltenen Zersetzungsprodukt des Crotonchlorals in dünne Scheiben geschnittenes Natrium wirft, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar gar keine Veränderung ein, nur wenn man grössere Mengen Natrium auf einmal anwendet, so beobachtet man eine allmählige bis zur Entzündung des Natriums sich steigernde Wärmeentwickelung. Erwärmt man jedoch das mit wenig Natrium versetzte Dichlorallylen vorsichtig am Rückflusskühler, so findet ununterbrochen eine Gasentwickelung statt, die bis zur völligen Verwandlung des Natriums fortdauert. Das sich entwickelnde Gas

[1]) Dessen Inauguraldissertation S. 89.

wird von Brom absorbirt und man erhält nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Sodalösung ein schweres Oel. Aber schon bei der ersten Operation mit gewogenen Quantitäten beobachtete ich, dass die Menge des erhaltenen Oeles in gar keinem Verhältniss stand zur Quantität des verwendeten Dichlorallylens, dass ferner das vermeintliche Chlornatrium, welches in der Retorte als trockene, dunkel gefärbte Masse zurückgeblieben war, in Wasser unter heftigstem Aufbrausen sich löste, und dass das sich entwickelnde Gas beim Anzünden mit hellleuchtender, stark russender Flamme brennt. Auch dieses Gas wurde begierig von Brom absorbirt und lieferte eine bei weitem grössere Quantität öligen Bromids, als das ursprünglich entwichene Gas.

Bald darauf beobachtete ich, dass das Natrium auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Dichlorallylen einwirkt. Wirft man nämlich ein Stückchen Natrium auf Dichlorallylen, so findet eine äusserst geringe, kaum wahrnehmbare Gasentwickelung statt, aber nach etwa einer halben Stunde sinkt das Natrium in dem Dichlorallylen zu Boden und ist dann in eine braun gefärbte, matte Masse verwandelt. Dabei hat es sein Volumen nicht unbeträchtlich vermehrt. Fährt man mit dem allmähligen Zusatz des Natriums fort, bis etwas weniger als ein Mol. Na auf ein Mol. $C_3 H_2 Cl_2$ genommen worden ist, so verschwindet scheinbar das Dichlorallylen und man erhält die oben beschriebene trockene Masse. Es empfiehlt sich, wenn man mit etwas grösseren Mengen Dichlorallylen arbeitet (30—40 Gr.), zwei- bis dreimal das noch unzersetzte Dichlorallylen von der festen Masse zu trennen, weil sonst schon lange, bevor die nöthige Quantität Natrium aufgenommen ist, das Dichlorallylen mit dem frisch hinzukommenden Natrium nicht mehr in Berührung kommt und einwirken kann.

Die braune, trockene Masse habe ich nicht reinigen können. Wie durch Wasser wird sie durch Alkohol und Aether augenblicklich zersetzt, unter heftigster Gasentwickelung entsteht Chlornatrium. Gleichwohl kann sie ihrer Entstehung nach nicht anders aufgefasst werden, als eine directe Verbindung von Natrium mit Dichlorallylen, als $C_3 H_2 Cl_2 Na_2$. Die Rohsubstanz wurde analysirt, gab natürlich keine stimmenden Zahlen, es soll jedoch die Analyse später besprochen werden.

Schüttet man diese Natriumverbindung nach und nach in Wasser und leitet man das sich entbindende Gas durch Brom, so wird es fast vollständig im Brom zurückgehalten, und man erhält nach dem Schütteln mit Sodalösung ein farbloses, schweres Oel, welches bei versuchter Destillation unter starker Bromwasserstoffsäureentwickelung sich zersetzt. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als das Rohprodukt selbst zu analysiren, und habe ich 10.80 pCt. C, 1.36 pCt. H und 88.29 pCt. Br erhalten. Diese Zahlen führen nur zu einer Verbindung $C_3 H_2 Br_4$, welche 10.06 pCt. C, 0.56 pCt. H und 89.38 pCt. Br

enthält. Folglich ist das sich entwickelnde Gas $C_3 H_2$, d. h. der wasserstoffärmste Kohlenwasserstoff der Propanreihe, welchem man vielleicht den Namen Propargylen beilegen könnte.

Das Propargylentetrabromid wird durch Natronlauge leicht zersetzt. Unter Bromwasserstoffabspaltung erhält man ein farbloses, bei 190—195° siedendes Oel, welches sich als $C_3 H Br_3$, also Tribromallylen erwies (gefunden C = 13.57, 13.24 und 13.29, H = 1.35, 1.19, 1.19 pCt., Br = 87.19 pCt., berechnet C = 13.00 pCt., H = 0.36 pCt., Br = 86.64 pCt.).

Das dreifach gebromte Allylen vereinigt sich, wenn es mit Brom zusammengebracht wird, schnell mit einem Mol. Br zu einer festen, in schönen, dicken, weissen Prismen krystallisirenden, in Alkohol schwer löslichen Masse, welcher die Zusammensetzung $C_3 H Br_5$ zukommt (gefunden C = 8.56 pCt., H = 0.98 pCt., Br = 91.4 pCt., berechnet C = 8.24 pCt., H = 0.23 pCt., Br = 91.5 pCt.)

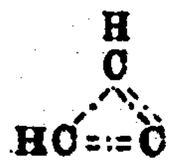
In all diesen Bromiden ist der Wasserstoff bedeutend, der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden worden. Was den Wasserstoff betrifft, so habe ich das im Chlorcalciumrohr enthaltene Wasser sauer reagirend gefunden, es war demnach, trotzdem eine Schicht chromsauren Bleies in der Verbrennungsröhre ziemlich wenig erhitzt wurde, etwas Bromwasserstoff überdestillirt und dadurch die gefundene Menge Wasserstoff erhöht. Ob der Kohlenstoff aus demselben Grunde zu hoch gefunden worden ist, d. h. dadurch, dass in den Kaliapparat ebenfalls etwas H Br überging, wage ich nicht zu behaupten.

Leitet man das Propargylen $C_3 H_2$ durch ammoniakalische Silberlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus feinen, verfilzten Nadeln besteht, sich aber selbst im Dunkeln schwärzt, so dass mir nur ein sehr unreines Präparat zur Verfügung stand, aus dessen Analyse die Zusammensetzung nicht mit Sicherheit erschlossen werden kann. Wahrscheinlich besitzt er die Zusammensetzung $(C_3 H_2)_2 Ag_2 O$, entsprechend dem Allylenniederschlag.

Schliesslich sei noch des Versuches erwähnt, die Molekulargrösse des neuen Kohlenwasserstoffs festzustellen. Obwohl die Wahrscheinlichkeit, dass derselbe nicht $C_3 H_2$, sondern $C_6 H_4$ zusammengesetzt sei, wegen seines Aggregatzustandes sehr gering war, so habe ich doch aus dem Rohmaterial, d. h. der Natriumverbindung des Dichlorallylens, nachdem ich das Chlor und das Natrium in einer Probe bestimmt hatte, das Volumen des aus einer gewogenen Quantität durch Zersetzung mit Wasser entstandenen Gases gemessen und daraus die Molekulargrösse berechnet. Dabei sei zugleich erwähnt, dass sich mit dem Gase eine gewisse Menge einer dicken, öligen Masse bildet, welche auf dem Wasser schwimmt, dass demnach nicht die Gesammtmenge der organischen Substanz in der Natriumverbindung sich vergast, das Gasvolumen also zu klein und das Molekulargewicht zu

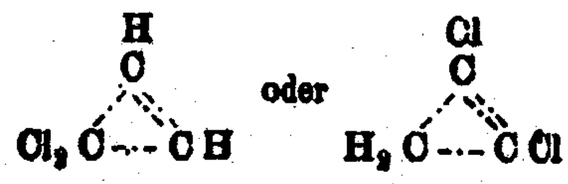
gross gefunden werden musste. Da es sich jedoch hierbei nur um die beiden Grössen 19 ($C_3 H_2$) und 38 ($C_6 H_4$) handelt, so ist die von mir gefundene Zahl 26.8 entscheidend für $C_3 H_2$.

Ein Kohlenwasserstoff $C_3 H_2$ ist nach den jetzt geltenden Anschauungen nur bei ringförmiger Bindung der drei Kohlenstoffatome denkbar:

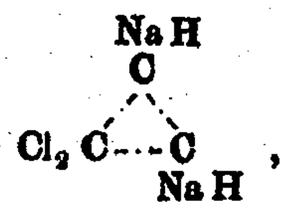


Ein solcher Kohlenwasserstoff vermag noch vier Atome Brom aufzunehmen, und ich habe in der That als erstes Produkt nur $C_3 H_2 Br_4$ erhalten, obwohl das Brom in grossem Ueberschuss und längere Zeit mit dem Gas in Berührung war.

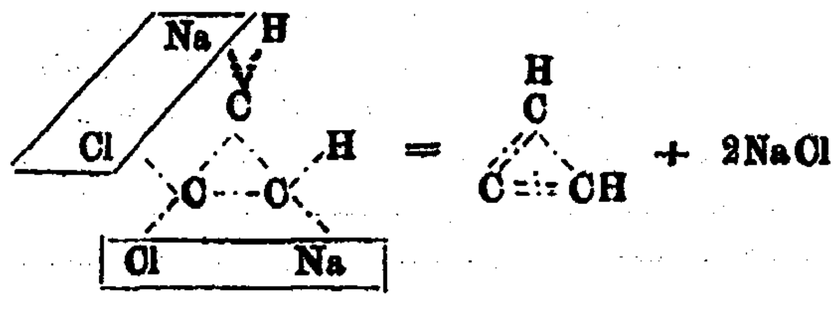
Bereits vor drei Jahren habe ich in diesen Berichten (V, 207) darauf aufmerksam gemacht, dass das Dichlorallylen nur Derivate der Propylenreihe zu geben vermag, dass es nur zwei Atome Brom aufnimmt etc., und habe zugleich die Vermuthung aufgestellt, dass die drei C in ihm in ringförmiger Bindung sich befinden, dass seine Constitution entweder



sei. Die erstere ist die wahrscheinlichere, wie ich in einer ausführlichen Abhandlung über Crotonchloral demnächst an anderer Stelle erörtern werde. Meine damalige Vermuthung wird jetzt durch die Entstehung des Propargylens bestätigt. Die Reaction des Natriums verläuft danach in folgender Weise. Zwei Atome Natrium addiren sich zu dem Dichlorallylen:



Diese Verbindung wird durch Wasser unter Kochsalzabspaltung zersetzt:



Das Dichlorallylen ist demnach durchaus kein Derivat des ge-

wöhnlichen Allylens, muss aber auch von dem Propargylendichlorid, welches ich später darzustellen versuchen werde, verschieden sein.

Zum Schluss sei bemerkt, dass die Ausbeute an Propargylen nichts zu wünschen übrig lässt. Mit weiteren Versuchen über diesen nicht uninteressanten Stoff bin ich beschäftigt.

Berlin, Laborat. der Kgl. Thierarzneischule.

---

## 267. C. O. Cech und A. Steiner: Xanthogenessigsäurediäthyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLII.)

Es liess sich erwarten, dass die Einwirkung des Monochloressigsäureäthyläthers auf das xanthogensaure Kalium nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$CH_2Cl.CO.OC_2H_5 + CS\begin{cases} SK \\ OC_2H_5 \end{cases} = KCl + CS\begin{cases} S.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{cases}$$

dass sich also neben Chlorkalium ein Xanthogenessigsäurediäthyläther bilden werde. Bei Anwendung von reinen Substanzen verläuft die Reaction in der That vollkommen glatt in der angedeuteten Weise.

Wir haben das xanthogensaure Kalium für diesen Zweck durch Zusammenbringen von alkoholischer Kalilösung und Schwefelkohlenstoff dargestellt und die gebildete compacte Krystallmasse wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, um sie von dem durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft entstandenen kohlensauren Kalium zu trennen. Die so erhaltenen schön schwefelgelben Krystalle wurden unter Luftabschluss zu späterer Verwendung aufbewahrt.

Der zu unseren Versuchen verwendete Monochloressigsäureäthyläther war durch fractionirte Destillation gereinigt worden. Nach wiederholten Fractioniren siedete derselbe constant bei 146—147°. Gleiche Theile Monochloressigsäureäthyläther und xanthogensaures Kalium wirken unter stürmischer Reaction auf einander ein.

Giesst man das Gemenge in Wasser, so löst sich das ausgeschiedene Chlorkalium, während der gebildete Xanthogenessigsäurediäthyläther als specifisch schwerere Flüssigkeit sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Der Xanthogenessigsäurediäthyläther ist eine gelbliche, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser.

Um denselben rein zu erhalten wurde derselbe mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und destillirt; bei der Destillation wird

aber stets eine erhebliche Menge des Aethers zersetzt. Um diese Operation auszuführen war es nöthig, den Aether unter vermindertem Luftdruck zu destilliren. Als wir die Vorlage des Destillationsapparates mit der Wasserluftpumpe luftdicht verbanden und den Aether mehrfach der Destillation unterwarfen, erhielten wir schliesslich nach mehreren Fractionirungen ein bei 165° constant siedendes, gelbes, ekelhaft nach Knoblauch und Schwefel riechendes Oel, während sich der über 170° siedende Rest des Aethers, gelbe Dämpfe ausstossend, im Siedekölbchen bräunte und ein nach Schwefel riechendes, mit ausgeschiedener Kohle gemengtes Produkt zurückliess.

Die Analyse zeigte, dass der so erhaltene Körper in der That der Xanthogenessigsäurediäthyläther ist

$$CS\begin{cases} SCH^2 . CO . OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} = C_7H_{12}O_2S_2$$

| | | Theorie. | Versuch. |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | 84 | 40.38 | 40.12 |
| $H_{12}$ | 12 | 5.77 | 5.9 |
| $O_2$ | 48 | 23.08 | — |
| $S_2$ | 64 | 30.77 | 30.64 |
| | 208 | 100. | |

## Correspondenzen.

### 268. A. Henninger, aus Paris, 29. Juni 1875.

Akademie, Sitzung vom 14. Juni.

In Folge der vor Kurzem erschienenen Abhandlung von Hrn. Riban über die Synthese des Camphers, deren ich in meiner letzten Correspondenz erwähnt habe, giebt Hr. Berthelot heute einen historischen Ueberblick seiner Arbeiten in der Gruppe des Terpentinöls, welche ihn, von den Terebenthen ausgehend, zur Synthese des Camphers geführt hatten. Die Oxydation des Camphens durch Platinschwarz hatte ihm im Jahre 1858 einen campherartigen Körper geliefert, den er jedoch nur mit allem Vorbehalt als Campher erklärt hatte. Bei Wiederaufnahme seiner Versuche ist es ihm später (1869) gelungen, durch Oxydation des Camphens mit Chromsäure Campher wirklich zu isoliren und diese Substanz durch ihre Reactionen zu charakterisiren. Diese Synthese hat denn Hr. Berthelot auch ohne Reserve veröffentlicht und derselben in späteren Publicationen erwähnt. Die neue Arbeit des Hrn. Riban bestätigt daher einfach die Synthese des Hrn. Berthelot, jedoch hat dieser Chemiker die Oxydation des Camphers genauer studirt, grössere Mengen synthetischen

Camphers dargestellt und endlich durch Oxydation mit Salpetersäure in Camphersäure umgewandelt.

Hr. G. Bouchardat hat das Studium der Destillationsprodukte des Kautschuks wieder aufgenommen und hauptsächlich das Isopren $C_5 H_8$ von Gr. Williams genauer untersucht; dasselbe siedet bei 38°. Erhitzt man es 10 Stunden lang in mit Kohlensäure gefüllten Röhren auf 280—290°, so erleidet es eine Polymerisation und verwandelt sich theilweise in einen Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$, theilweise in höher siedende Produkte. Der neue Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$ siedet bei 176—181° und besitzt folgende Dichten: bei 0° = 0.866; bei 21° = 0.854. Er nähert sich den Kohlenwasserstoffen der Terpentinölgruppe. An der Luft absorbirt er rasch Sauerstoff; in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, liefert er zwei Chlorhydrate, welche man durch Destillation im luftverdünnten Raume trennen kann. Das eine Chlorhydrat ist flüssig und siedet bei 100$^{mm}$ Druck gegen 145°; es enthält $C_{10} H_{16}$, $HCl$; das zweite siedet gegen 175—180° und krystallisirt; es schmilzt gegen 49°.5 und enthält $C_{10} H_{16}$, $2HCl$. Dieses Dichlorhydrat scheint mit dem Dichlorhydrat des Terebenthens isomorph zu sein.

Hr. Lawrence Smith veröffentlicht die Analysen von zwei in den Vereinigten Staaten gefallenen Meteoriten.

### Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. Juni.

Hr. Prunier hat eine Untersuchung der Produkte der Einwirkung von Chlor auf Isobutyljodid begonnen. Chlor wird von diesem Aether sogleich absorbirt und Jod in Freiheit gesetzt; leitet man so lange Chlor ein, bis alles Jod in festes Trichlorjod umgewandelt ist, so erhält man ein Gemenge der verschiedenen Chlorsubstitutionsprodukte des Isobutans bis zu $C_4 H_4 Cl_6$ hinauf und wahrscheinlich noch höher gechlorte Substanzen. Durch eine grosse Reihe fractionnirter Destillationen, theilweise bei gewöhnlichem Druck, theilweise im luftverdünnten Raume ausgeführt, ist es Hrn. Prunier gelungen, mehrere ziemlich constant siedende Körper zu isoliren, deren Studium noch nicht vollendet ist. Um eine Idee von dem Grade der Chlorirung zu geben, führt er an, dass das Produkt, welches bei circa 50$^{mm}$ Druck bei 146—148° übergeht, der Formel $C_4 H_4 Cl_6$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Hr. R. D. Silva hat beobachtet, dass Aether durch Jodwasserstoff leicht in Jodäthyl verwandelt wird; beim Sättigen von 30 Grm. absoluten, in Eiswasser abgekühlten Aether mit Jodwasserstoffgas beobachtete Hr. Silva die Abscheidung einer wässrigen Schicht und erhielt bei nachheriger Destillation 98 Grm. Jodäthyl. Diese durch die Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, zu bemerkende Reaction, scheint noch nicht angegeben worden zu sein.

Hr. de Clermont theilt sodann der Gesellschaft eine Notiz des Hrn. Ponomareff über Persulfocyan mit und Hr. Riban hält einen längeren Vortrag über die Isomerie der Camphene und über die Oxydation derselben zu Campher (siehe meine letzte Correspondenz).

Am 21. Juni hielt die Akademie der Wissenschaften ihre jährliche, feierliche Sitzung; der Präsident Hr. Fremy hielt eine Ansprache, in welcher er besonders auf die Wichtigkeit der astronomischen Errungenschaften des verflossenen Jahres hindeutete, und schritt sodann zu der Preisvertheilung. Der Preis Jecker für organische Chemie wurde zwischen den HHrn. Reboul und G. Bouchardat getheilt.

---

### 269. H. Schiff, aus Florenz, den 1. Juli 1875.

Ein starker Ozongehalt der Luft, verursacht durch die Verstäubung von Wasser in nächster Nähe der Wasserfälle von Termi, ist wiederholt von G. Bellucci (*Enciclop. chim. VIII, p. 616*) beobachtet worden, welcher manchmal den Ozongehalt schon durch den Geruch wahrnehmen konnte. Aehnliche Beobachtungen hat Bellucci früher bei dem Wasserfall von Trollhättan (Schweden) gemacht; er berichtet auch über derartige von Monte in einem hydrotherapischen Institut in Livorno gesammelte Erfahrungen, welche sich auf Verstäubung von Meerwasser in einem geschlossenen Raume beziehen. Bellucci bestätigt, dass sowohl während der Concentration der wässrigen Jodsäurelösung als auch während der Krystallisation der syrupösen Lösung sich Ozon entwickele. Zur Vermeidung von Oxyden des Stickstoffs war die Jodsäure aus reinem Baryumjodat durch Schwefelsäure dargestellt worden. — Im Anschluss an frühere einschlagende Angaben von P. Mantegazza (1870) hat Bellucci eine grosse Reihe von Versuchen über Ozonbildung durch ätherische Oele, aromatische Wässer, starkriechende Blumen und andere Pflanzentheile angestellt, worüber er vorerst noch keine Einzelnheiten mittheilt. Stark ozonirte Luft liess Belucci bei 10 tiefen Einathmungen in 15 Minuten keine Belästigung empfinden, aber bei 20—25 Einathmungen in 15 Minuten stellte sich Niesreiz und Entzündung der Schleimhäute ein.

Mit Rücksicht auf Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen und Mineralien hat F. Sestini einige Versuche über Löslichkeit des Eisenoxydphosphats angestellt. Das Phosphat giebt selbst nach 28tägigem Auswaschen mit kaltem Wasser an letzteres noch Phosphorsäure ab. 1 Grm. des so gewaschenen Phosphats, mit täglich erneuten Wasserportionen gekocht, war erst nach 10 Tagen in ein basisches Phosphat verwandelt, welches an Wasser keine Säure mehr abgab. 1 Grm. des kalt gewaschenen Phosphats mit 110 Grm. verdünnter (9 pCt.)

Essigsäure 44 Stunden lang geschüttelt, liess 0.007 Eisenphosphat in Lösung übergehen. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als man der Essigsäure noch 5 Grm. Salmiak zugesetzt hatte.

Ein von G. Strüver als Gastaldit bezeichnetes Silicat aus den kupferhaltigen Chloritschiefern des Aostathales ist von A. Cossa analysirt worden. Er fand darin:

| $SiO^2$ | $Al^2O^3$ | $FeO$ | $MgO$ | $CaO$ | $Na^2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 58.55 | 21.40 | 9.04 | 3.92 | 2,03 | 4.77 |

und berechnet daraus die Formel:

$$3\left(\frac{\overset{I}{R}{}^2}{5} + \frac{4\,\overset{II}{R}}{5}\right)O,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2\ ^{1)}$$

entsprechend einem ersten Anhydrid $Si^9H^{18}O^{27}$ einer Nonosiliciumsäure $Si^9H^{20}O^{28}$. Der Gastaldit bildet monokline Prismen vom spec. Gew. 3.016 — 3.044 und der Härte 6.5. Er wird durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen und schmilzt in der Oxydationsflamme zu einer braunen, magnetischen Perle.

F. Selmi (Akten der Akademie in Bologna) hat, wie früher für Schimmelpflanzungen und in ganz ähnlicher Weise, nun auch für grössere Schwämme dargethan, dass sie Wasserstoff entwickeln, namentlich an der dem Lichte abgekehrten Seite. In normalen Verhältnissen werde der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft verbrannt, aber gleichzeitig eine kleine Menge ihres Stickstoffs in Ammoniak übergeführt, letzteres besonders an denjenigen Stellen, an welchen beschränkter Luftwechsel statthabe und eine bereits des grössten Theils ihres Sauerstoffs beraubte Luft zutrete. Selmi stützt sich hierbei namentlich auch auf eine Reihe von Versuchen, in welchen er direkt Wasserstoff anwandte, der unter verschiedenen Verhältnissen mittelst Zink in neutraler, alkalischer oder saurer Flüssigkeit entwickelt wurde, und wo er bei Zutritt von ammoniakfreier Luft in den meisten Fällen die Bildung einer kleinen Ammoniakmenge nachweisen konnte. Selmi hat diese Untersuchungen im Verein mit G. B. Ercolani auch auf mikroskopische Pflanzenorganismen ausgedehnt und analoge Resultate erhalten, und bei der Darlegung derselben bespricht er in eingehender Weise die Folgerungen, welche sich bezüglich der Phytochemie und Agrikulturchemie aus seinen Beobachtungen ziehen lassen. In drei an experimentellen Details reichen und deshalb einen kürzeren Auszug nicht gestattenden Abhandlungen finden sich auch immer die Versuchsbedingungen und die angewandten Vorsichtsmassregeln genau angegeben. Rücksichtlich der Bemühungen

[1]) Der Analyse entspricht genau

$$\left(\frac{2\,\overset{I}{R}{}^2}{9} + \frac{7\,\overset{II}{R}}{9}\right) \text{ worin } \overset{II}{R} = (Fe^{0.48}\,Mg^{0.38}\,Ca^{0.14}).$$

H. S.

zur Darstellung reiner Reagentien erwähne ich, dass Selmi auch die bei der Destillation des Wassers zuletzt übergehenden Portionen nie ganz ammoniakfrei fand, wenn sie nicht nach Zusatz einer Säure nochmals destillirt worden waren, und hierbei zeigte sich ein nur geringer Säurezusatz nicht ausreichend. Werden kaustische Alkalien, welche Spuren organischer Substanz enthalten (Alkohol, Petroleum, organ. Staub) bei Zutritt der atmosphärischen Luft geschmolzen, so enthält dann das Alkali eine Substanz (vielleicht ein Cyanat?), welche beim Auflösen in Wasser sich unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Die Alkalisulfurete gaben zu ähnlichen Beobachtungen Veranlassung.

Im Anschluss an vorstehende Untersuchungen haben F. Sestini und G. Del Torre reines, verschimmeltes und mit Erde oder Marmorgemengtes verschimmeltes Milchserum vergleichenden Bestimmungen des festen Rückstandes bei 100° und des Stickstoffs unterworfen. In den verschimmelten Antheilen fanden sie den Rückstand stark vermindert, dagegen den Stickstoff relativ und absolut vermehrt und sie glauben, dass diese Erfahrungen nützliche Anwendung bezüglich der Stickstoffbereicherung in Dungmitteln finden könnten.

Die umfassenden Untersuchungen von F. Selmi erklären auch die bereits 1861 von E. Pollacci veröffentlichte Beobachtung, dass von Oidium befallene und geschwefelte Reben zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben, welch letzterer dann der weiteren Entwickelung des Oidiums störend entgegentritt.

---

## 270. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Journal für praktische Chemie.

(Bd. XI, No. 9 und 10.)

Ost, H. Ueber das Verhalten der Chloresalylsäure, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen schmelzende Alkalien. S. 385.

Thomsen, Julius. Thermochemische Untersuchungen: XVIII, über Mangan, Zink, Cadmium und Eisen. S. 402.

Morawski, Th. Zur Kenntniss der Oxycitraconsäure und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren. S. 460.

Stierlein, R. Notizen über Erkennung der Farbstoffe, welche zum Färben des Weines benutzt werden. S. 470.

Bach, O. Laboratoriumsapparate. S. 479.

### II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 217, Heft 4.)

Bode, F. Concentration der Schwefelsäure auf 66° B. nach A. de Hemptinne. S. 326.

Bauer, A. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Blei. S. 328.

Hasenclever, R. Fabrication der Schwefelsäure (Fortsetzung). S. 331.

Pfund, P. Zur Bleizuckerfabrikation. S. 336.

Thum, F. A. Notizen über das Galvanisiren des Eisens. S. 339. 376.

## III. Comptes rendus.

(No. 28.)



## IV. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 12.)



## V. Journal of the Chemical Society.

(June,)



## VI. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(No. 8.)



## VII Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft.

(Bd. VII, Heft 4 und 5.)

Kazancew, G. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aceton und Phoron. (Aus dem Laboratorium der St. Petersburger Universität.)
Petrieff, W. und Eghis, A. Ueber die Bromoxy- und Dioxybuttersäure.
Zinin, N. Ueber einige Derivate des Lepidens.
Wladowsky, J. Untersuchungen über die Anwendung der Schwefelsäure bei der Fabrication des Alkohols.
Trapp, J. Ueber den Campher des Ledum palustre.
Secenew, J. Ueber die Absorption der Kohlensäure durch einige Salzlösungen.
Osipoff, J. Ueber die Bildung des Amylalkohols durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen.
Barsilowsky, J. Ein neues Azotoluol. (Aus dem Laboratorium der Kteil. Wladimir-Universität zu Charkow.)
Wischnegradski, A. Drei neue Pinacoline.
Popoff, A. Notiz zu W. Markownikoff's Abhandlung über die Oxydation der α-Oxybuttersäure.

## VIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 17—20.)

Der Pieburener Bergwerksbetrieb in den Jahren 1870—1872.
Wilcke, über Anlage und Betrieb eines Briquettesofens. Verhandlungen des Bergmännischen Vereins zu Freiberg.
Hartmann, H., Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten.
Rákóczy, Schachtsenkung mittelst perpendiculär gespannten Zuges. Ueber die Aufsuchung von Eisenstein mit Hülfe der Magnetnadel.
Notizen: Freiberger Bergakademie. Stetefeld, Zugutemachung der Bleierze in Utah und Umada. Fichel, rationelle Construction der Feuerungen. Daelen, über das Vor- und Rückwärtswalzen. Dürre, Fortschritte des mechanischen Puddelns mit besonderer Berücksichtigung des Fernot'schen Ofens. Jule, Einfluss der Kälte auf Eisen und Stahl. Krause, über Reichardtit. Nekrolog des Geh. Bergraths Burkart in Bonn. Nutzungsrecht der Ausländer in Schoraden. Bergh, Benutzung der Sonnenwärme zum Betriebe von Maschinen. Eisenbergwerke der spanischen Provinz Asturien. Winkler, Löslichkeit des legirten Platins in Salpetersäure. Wittenstrom's Regenerativgasfeuerung. Chromeisenstein in Sonoma. Fahlberg, neue Methode der maassanalytischen Zinkbestimmung. Kork als Nichtleiter von Wärme. Ueber die Verwendung des Dynamits beim Abteufen von Bohrlöchern. Gleiwitzer Steinkohlenfunde. Bessemer-Stahlschienen. Entwerthung der Steinkohlen durch Lagerung im Freien. Rees, Pottascheamalgamatiren und Waschvorrichtungen. Ausserordentliche Schweissung. Eigenthümliches Verhalten des Schmiedeeisens. Becker, Anlage und Betrieb von Cokesöfen und Kohlenwäschen in Verbindung mit den Siegener Hohöfen. Elektrolytische Metallproben. Braunkohlenpresssteine. Versammlung des montanistischen Vereins für Steyermark in Graz. Umwandlung von Grubensalzzimmerung in Braunkohle. Tyndall's Respirator. Production von Brom. Tragvermögen der Förderseile. Kupferproduction in Oesterreich Ungarn.
Besprechungen: Hoyer's Lehrbuch der mechanischen Technologie.
Referate. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen. Der Berggeist.
Correspondenz. Turley, über die jüngsten vulkanischen Ausbrüche auf Island.

### Desgleichen.

(No. 21—26.)

Schneider, das Zinkhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.
Rust, Betrachtungen über Brennmaterialverbrauch und Ersparung.
Ledebur, die Ausdehnung des erstarrenden Roheisens.
Wilcke, Streckenbetrieb in schwimmender Braunkohle und Vorschlag einer Methode ihn zu erleichtern.
Ekman, Warmwindapparat zu Langbanshyttan in Schweden. Förderkorb von Chretien in Paris. Bergwerksproduction Grossbritanniens im Jahre 1873. Pro-

duction der Bergwerke und Salinen des Preussischen Staates im Jahre 1873. Die Kohlenproduction des Deutschen Reiches.

Kerpely, über Ludwig Nessel's patentirten Braunkohlenofen zur Roheisenerzeugung.

Rochell, über rotirendes Bohren.

Sismonda, Giordano und Fritsch, Die Gesteine des St. Gotthardt-Tunnels.

Wittenstrom's Regenerativ-Schweissofen.

Firmstone, Entwickelung des Anthracit-Hohofenbetriebes in den Vereinigt. Staaten

Krause, Vorkommnisse in dem Steinsalzbergwerk zu Stassfurt. Ueber Russland Eisenindustrie.

Wilcke, die Briquettesfabrikation.

Fiedler, verbesserter Condensator für Quecksilberdämpfe.

Teat, rotirender Röstofen.

Notizen. Bode, über Gerstenhöfers Röstofen. Lürmena, Fortschritte der Schlackenziegelfabrikation in Osnabrück und über andere Schlackenpräparate. Dank's rotirender Puddelofen. Hanotin's canellirte Kollerwalzen. Muck, Schwefelbestimmung in Brennmaterialien. Stöckmann, Methoden zur Untersuchung von Generativ-Hohofen, Leuchtgasen u. s. w. Heitmann, über das Filtriren. Biermann's Mangan- und Wolframprodukte. Turner, über die Weltindustrie-Ausstellung in Philadelphia. Turner, Fortschritte in der directen Herstellung des Eisens nach Blair. Gesammtproduction an Roheisen auf der Erde. Petroleumexport Nordamerikas. Silberproduction in Pelbram. Ueber die Nachtheile des Kohlenstaubes in Steinkohlengruben. Korting's Dampfstrahlgebläse für Schmiedefeuer. Wittstein, Analyse von Graphit. Hagemann Krigar's Cupolofen. Sitzung des Britischen Eisen- und Stahl-Institutes. Natürliches Gas beim Hüttenbetrieb in Anwendung. Siemens, Behandlung der Puddelluppen. Döby, Bessemerstahlfabrikation in Belgien. Steinkohlen im Meerbusen von Alexandrette. Kohlenschlämmmaschinen. Buttgenbach's Kolben für Kalt- und Warmwasserpumpen, salz- laugen- und sauerhaltige Wässer. Petroleumfund in der Provinz Hannover. Auffindung von Nickelerzen in Neucaledonien. Kohlenentdeckungen im Ruhrbecken. Verschiedene Geschwindigkeiten. Fortschritte beim St. Gotthardttunnel. Kohlenstatistik. Holzconservirungsmittel. Kupfer in Mexiko. Jubiläum der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien. List, über Röstung der Kiesschlüge und über Schwefelsäurefabrikation. Stein, Darstellung von schwefelfreiem Roheisen. Sachs'sche Bohrmaschine. Haswell, Unzulänglichkeit der bisherigen Stahlaxenproben. Raoult, Destillation von Schwefelsäure. Thurston, Untersuchungen über Festigkeit und Elasticität der Metalle. Bell, natürliches Gas zum Puddeln. Bell, über das mechanische Puddeln. Katzel, directer Eisenprocess. Kohlenproduction in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Sutertunnel in Newada. Drahtseilbahnen. Steinkohlenindustrie in Russland. Leopold's künstliche schwarze Diamanten. Gold- und Silberproduction der Vereinigten Staaten. Elektrische Signale in Bergwerken.

Besprechungen. Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Kerpely, Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik von 1871—1872. Dupont, les bois indigènes et étrangers. E. Janettas, les roches Comte Ludovic de la Tour du Pin, les minéraux Meunier, la terre végétale. Hering, über automatischen Stich, Gusseinrichtung und Flugstaubkammern bei Schachtöfen. Mothe's illustrirtes Baulexikon.

Referate. Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen. Berggeist.

Correspondenz. Huigenin, über Zinngewinnung auf der Insel Banka.

---

Nächste Sitzung: Montag, 12. Juli.